Neubestimmung des Verhältnisses der Molekulargewichte von Kaliumchlorat und Kaliumchlorid.

Von

ARTHUR STÄHLER und FRIEDRICH MEYER.

Mit 4 Figuren im Text.

Geschichtliches.

Die Atomgewichte der meisten Grundstoffe gründen sich in experimenteller Hinsicht auf die Atomgewichte des Chlors und Silbers. Der Grund hierfür liegt darin, daß die Chloride der Elemente meist leicht zugänglich sind und sich glatt mit Silbernitrat in Silberchlorid überführen lassen, das ebenfalls sehr rein erhalten werden kann. Aus dieser Tatsache ergibt sich die wichtige Forderung, das Verhältnis der Atomgewichte von Chlor und Silber sowohl zueinander als zu dem des Sauerstoffs, der Grundeinheit, mit möglichst großer Genauigkeit festzustellen.

Der erste Teil dieser Aufgabe, die Bestimmung des Verhältnisses der Atomgewichte von Chlor und Silber zueinander, kann durch die ausgezeichneten Arbeiten von T. W. RICHARDS und seinen Mitarbeitern nach dem Stande unserer heutigen Experimentierkunst als gelöst betrachtet werden. Dagegen lagen für das Verhältnis des Atomgewichtes des Sauerstoffs zu dem des Chlors, und damit indirekt auch zu dem des Silbers bis vor kurzem nur ältere Arbeiten über die quantitative Zersetzung der Chlorate vor, unter denen die von STAS ausgeführten als die besten galten.

Als Ausgangsmaterial wurde bei diesen Untersuchungen meist das leicht umzukristallisierende Kaliumchlorat benutzt. Die ersten guten Analysen dieser Verbindung veröffentlichte BERZELIUS.¹ Er zersetzte trockenes Kaliumchlorat durch Erhitzen und suchte den hauptsächlichsten Fehler seiner Vorgänger, die auf die etwaige Verflüchtigung des während der Operation entstehenden Kaliumchlorids

¹ *Pogg. Ann.* 8 (1826), 17. Die früheren Arbeiten haben nur geschichtliches Interesse.

keine Rücksicht genommen hatten, durch verschiedene, hier nicht näher wiederzugebende Kunstgriffe zu vermeiden.

Die nächste Analysenreihe führt PENNY¹ aus, der das Salz mit starker Salzsäure eindampfte und das zurückbleibende Kaliumchlorid wog.

PELOUZE,² MARIGNAC,³ GERHARDT⁴ und MAUMENÉ⁵ zerlegten das Chlorat nach dem Vorgang von BERZELIUS durch Erhitzen und wandten ebenfalls verschiedene Mittel zur Ermittlung der dabei verflüchtigten und vom Gasstrom mitgerissenen Substanzmenge an.

Als letzter folgte STAS⁶ mit zwei verschiedenen Versuchsreihen. Er verwandelte das Kaliumchlorat sowohl durch bloßes Erhitzen, als auch nach der Methode von PENNY durch Behandeln mit starker Salzsäure in das Chlorid. STAS traf bei seiner Untersuchung alle erdenklichen Vorsichtsmaßregeln, so daß ein Irrtum kaum möglich erschien.

Die in neuester Zeit insbesondere von RICHARDS und seinen Schülern über Atomgewichte ausgeführten Arbeiten haben nun trotz aller Bewunderung, die man den Methoden von STAS zollen muß, dennoch Zweifel an der Richtigkeit des von letzterem für Chlor gefundenen Wertes entstehen lassen. Diesem Umstande sind auch die Versuche zuzuschreiben, die man neuerdings angestellt hat, das Atomgewicht des Chlors auf anderem Wege zu finden.

Hier ist zunächst zu erwähnen, daß man, namentlich auf Anregung von D. BERTHELOT⁷ versucht hat, das AVOGADROSche Prinzip für die Atomgewichtsbestimmung in der Weise nutzbar zu machen, daß man unter Berücksichtigung der VAN DER WAALSSchen Gleichung exakte Gasdichtebestimmungen ausführte. Gerade für Chlor gibt jedoch, wegen dessen leichter Kondensierbarkeit, diese sonst recht brauchbare Methode etwas unsichere Werte.

Ferner haben, um das Problem zu lösen, GUYE und FLUSS⁸ die vollständige Analyse von Nitrosylchlorid ausgeführt, sowie T. W. RICHARDS und H. H. WILLARD⁹ das Verhältnis von Lithiumchlorid

¹ *Phil. Trans.* 1839, 20.

² *Compt. rend.* 15 (1842), 959.

³ *Ann. Chim. Pharm.* 44 (1842), 18.

⁴ *Compt. rend.* 21 (1845), 1280.

⁵ *Ann. Chim. Phys.* [3] 18 (1846), 80.

⁶ *Oeuvres Compl.* 1, 395—405.

⁷ *Journ. Phys.* [3] 8 (1899), 263.

⁸ *Journ. Chim. Phys.* 6 (1908), 732.

⁹ *Z. anorg. Chem.* 66 (1910), 229.

zu Lithiumperchlorat sowie von Lithiumchlorid zu Silber und Silberchlorid bestimmt.

Trotz der großen Exaktheit, mit der die Messungen durchgeführt wurden, weichen die Resultate dieser neueren Arbeiten zwar nicht viel, aber doch soweit voneinander ab, daß das Atomgewicht des Chlors noch nicht als genügend festgelegt gelten kann.

Die im folgenden mitgeteilte Arbeit ist im Sommer 1907 auf Veranlassung des damaligen Austauschprofessors T. W. RICHARDS von STÄHLER begonnen und nach einigen Unterbrechungen von STÄHLER und MEYER zu Ende geführt worden. Der Zweck der Untersuchung war, durch eine neue exakte Bestimmung des Verhältnisses $\text{KClO}_3 : \text{KCl}$ eine Entscheidung darüber zu bringen, welcher unter den verschiedenen Werten dem Chlor zukommt, und zugleich eine kritische Revision der oben erwähnten Arbeit von STAS zu liefern.

Allgemeiner Arbeitsweg.

Die Fortschritte der modernen Atomgewichtsforscher gegenüber den Arbeiten von STAS und seinen Zeitgenossen sind zum Teil der vorsichtigen Auswahl des Gefäls- und Analysenmaterials, zum Teil auch der Beachtung einer größeren Zahl, den älteren Forschern unbekannter physikalisch-chemischer Vorgänge zuzuschreiben.

Dies ist ausführlich in einem Vortrag „Neuere Untersuchungen über Atomgewichte“ von T. W. RICHARDS im Jahre 1907 in der Deutschen Chemischen Gesellschaft behandelt worden,¹ so daß hier nicht mehr darauf eingegangen werden soll.

In vorliegender Untersuchung wurde Kaliumchlorat unter Verwendung der Zentrifuge mehrfach umkristallisiert und durch Salzsäure in das Chlorid verwandelt.

Diese Methode hat vor der Zerlegung des Chlorats durch Erhitzen des trockenen Salzes einen großen Vorzug. Hierbei sind nämlich Verluste an Material fast unvermeidlich, da das entstehende Kaliumchlorid schon unterhalb Rotglut etwas flüchtig ist und auch das geschmolzene Chlorat-Chloridgemenge durch den entweichenden Sauerstoff zerstäubt und spurenweise in Form eines äußerst feinen, kaum kondensierbaren Nebels mit fortgeführt wird.

STAS hatte die Zersetzung des Chlorats derart vorgenommen, daß er das Salz in einem Glaskolben schmolz, wog, mit reinem

¹ Ber. 1907, 2767.

Wasser überschichtete und dann unter Kühlung mit Eis im Salzsäurestrom zersetzte. Die gasförmigen Reaktionsprodukte leitete er durch gläserne, mit Wasser beschickte Flaschen, um etwa vom Gasstrom mitgerissene Substanz zurückzuhalten. War die Zersetzung, die sich so vollzog, daſs zum Schlufs etwa die Hälfte des entstandenen Kaliumchlorids in ungelöster Form vorlag, beendet, so verdampfte er den Inhalt des Kolbens im Luftstrom zur Trockne. STAS konnte, da er mit Glasgefäſsen arbeitete, das zurückgebliebene Kaliumchlorid nicht schmelzen. Er setzte daher zur Entfernung der noch stets darin vorhandenen Salzsäure eine vorher genau gewogene Menge Chlorat hinzu und erhitzte das Gemisch. Dabei wurde das neu hinzugefügte Chlorat zum Teil durch die noch vorhandene Salzsäure, zum Teil durch die Wirkung der Hitze in Chlorid übergeführt.

Bei kritischer Betrachtung dieser Arbeitsmethode vom Standpunkte der modernen Atomgewichtsforschung erkennt man sofort einige mögliche Fehlerquellen. STAS hat zwar das Chlorat vor der Wägung und vor der Zersetzung durch Salzsäure geschmolzen, wie das neuerdings bei der exakten Bestimmung des Gewichtes von Salzen mit Recht gefordert wird, jedoch weniger in der Absicht, das inkludierte Wasser zu entfernen, als vielmehr, um der beim Zersetzen des kristallisierten Salzes mit Chlorwasserstoff bestehenden Gefahr einer Explosion vorzubeugen. Während der Versuche zur Zersetzung des trockenen Chlorats durch bloſses Erhitzen hat er sich damit begnügt, das Salz bei etwa 350° im Luftstrom vor der Wägung zu trocknen.

Bei einer Nachprüfung fanden wir, daſs sowohl das Trocknen bei 350° als auch das Schmelzen des Kaliumchlorats mit darauf folgender Wägung fehlerhaft war. Dieser Irrtum ist vielleicht der schwerste, den STAS bei seiner Arbeit begangen hat. STAS gibt an, daſs man reines Kaliumchlorat unzersetzt schmelzen könnte, und stützt seine Angabe darauf, daſs das bei 350° getrocknete Salz beim Schmelzen gewichtskonstant bleibt. Tatsächlich zeigt nach unseren Beobachtungen ein bei dieser Temperatur getrocknetes Salz nach dem Schmelzen nur eine äufserst geringe Gewichtsabnahme, das Chlorat ist aber trotzdem schon durch das Trocknen unter diesen Umständen weitgehend zersetzt worden, da es eine beträchtliche Menge Cl-Ion enthält (s. u.).

Der zweite Fehler von STAS war der, daſs er nach beendeter Zersetzung des Chlorats durch Salzsäure einen Teil des Kaliumchlorids ungelöst zurückbehielt; denn dadurch entstand die Gefahr,

daß von den Kristallen eingeschlossenes Chlorat der Zersetzung entgehen könnte.

Stas vermochte wegen des ihm zur Verfügung stehenden Gefäßmaterials das Kaliumchlorid nicht zu schmelzen und war daher gezwungen, jenen Kunstgriff anzuwenden, durch Zugabe von Kaliumchlorat (etwa 2—5% des Chlorids) die Salzsäure, die er durch Erhitzen nicht vertreiben konnte, zu entfernen. Bei der geringen Menge Chlorat und der relativ niedrigen Temperatur, die er anwenden konnte, lief er Gefahr, daß sein Kaliumchlorid zum Schluß neben Spuren Wasser immer noch Salzsäure und wahrscheinlich auch Chlorat enthielt. Wir konnten durch Verwendung von Quarzglas, das sich widerstandsfähig gegen geschmolzenes Kaliumchlorid erwies, diese Fehlerquelle vermeiden.

In aller Kürze ist demnach unsere von der Stasschen abweichende Arbeitsweise die folgende:

Reinstes, kristallisiertes Kaliumchlorat wurde bei gewöhnlicher Temperatur in einem geeigneten aus Quarzglas hergestellten Zersetzungsgefäß getrocknet und gewogen, darauf durch Schmelzen des Chlorats im trocknen Luftstrom das inkludierte Wasser ausgetrieben und letzteres in einem Phosphorperoxydrohr aufgefangen. Das Gewicht des kristallisierten Kaliumchlorats, vermindert um die Gewichtszunahme des Phosphorperoxydrohres, ergab das Gewicht des wasserfreien Salzes in Luft. Das Zersetzungskölbchen wurde nun mit der nötigen Menge Wasser beschickt und die Reduktion des Chlorats durch Einleiten von reinem Salzsäuregas vorgenommen. Die gasförmigen Zersetzungsprodukte wurden nicht wie bei Stas durch Waschen mit Wasser von der mitgerissenen Substanz befreit, sondern wir kondensierten mit Hilfe von flüssiger Luft sämtliche aus dem Gefäß entweichenden Gase in zwei Vorlagen aus Quarzglas, so daß während des ganzen Prozesses keine merklichen Mengen Gas aus dem Apparat entweichen konnten, und daher alle mitgerissene Substanz sich in den Vorlagen finden mußte. Die salzsäurehaltige Chloridlösung wurde wie bei Stas im Luftstrom unterhalb der Siedetemperatur eingedampft. Das zurückbleibende Kaliumchlorid wurde von uns jedoch in einer Stickstoffatmosphäre zur Entfernung von Wasser und Salzsäure geschmolzen. Die sehr geringe, in den Vorlagen enthaltene Substanzmasse wurde, aus Gründen, die weiter unten näher angegeben werden, nach dem Verdampfen der Salzsäure durch Behandlung mit Überchlorsäure in

Kaliumperchlorat übergeführt und die daraus bestimmte Menge Chlorid zu der Hauptmenge gerechnet.

Die folgende Tabelle gibt alle Daten einer wirklich ausgeführten Bestimmung an:

KClO ₃ kristallisiert (in Luft) .	12.45733 g
H ₂ O	0.01281 g (= 0.1025 %)
KClO ₃ wasserfrei (in Luft) .	12.44452 g
KClO ₃ wasserfrei (im Vakuum)	12.44913 g
KCl Hauptmenge (in Luft) .	7.56970 g
KCl Korrektur (in Luft) . .	0.00014 g
KCl (in Luft)	7.56984 g
KCl (im Vakuum)	7.57331 g
$\frac{\text{KClO}_3}{\text{KCl}} = 1.643816.$	

Experimentelles.

Ausgangsmaterial.

Herstellung reinsten Wassers.

Destilliertes Wasser (aus der Destillationsanlage des Instituts) wurde mit alkalischer Permanganatlösung, nach einem von Professor BRAUNER-Prag privatim gemachten Vorschlage, mehrere Tage im Sonnenlicht stehen gelassen und dann aus einem Richardskolben unter Verwendung eines Glaskühlers abdestilliert. Dieses Wasser war chlorfrei und konnte zu nephelometrischen Beobachtungen Verwendung finden. Da jedoch etwa vorhandenes Ammoniak das Wasser zur Kristallisation von Kaliumchlorat noch nicht geeignet erscheinen liefs, wurde es einer weiteren Destillation unter Zugabe einer kleinen Menge Kaliumbisulfat unterworfen, wobei, um das Wasser möglichst kieselsäurefrei zu halten, ein Kühler aus Zinn zur Verwendung gelangte. Damit nun auch die letzten mit dem Dampfströme etwa herübergerissenen Teilchen von Kaliumbisulfat und Kieselsäure entfernt würden, wurde dieses Wasser noch einmal für sich durch einen Platinkühler destilliert. Nachdem der Destillationsapparat mehrere Stunden in Betrieb war, hinterliessen 200 ccm des so gewonnenen Wassers nach dem Verdampfen in einer blanken Platinschale weder einen sichtbaren noch wägbaren Rückstand.

Kaliumchlorat.

Wir prüften zunächst die Frage, ob Kaliumchlorat frei von Kaliumchlorid bzw. Cl⁻ hergestellt werden kann. Dies war neuer-

dings von GUYE¹ bestritten worden. Nach letzterem soll in 1 g Kaliumchlorat stets 0.27 mg Kaliumchlorid enthalten sein.

Zu diesem Zweck haben wir mehrfach umkristallisiertes Kaliumchlorat einigen weiteren Kristallisationen² unterworfen und hierbei die größte Vorsicht angewandt, um jede Zersetzung oder Verunreinigung des Chlorats zu vermeiden.

So wurde der Einschluss von Kieselsäure durch ausschließliche Verwendung von Platingefäßen und von reinstem Wasser verhindert. Als Kristallisationsgefäß diente eine große Platinschale von ca. 2 l Inhalt, als Rührer ein Spatel aus demselben Metall. Ein elektrisch geheiztes Bad (vgl. S. 387) lieferte die zum Lösen nötige Wärme, wodurch einer Verunreinigung des Chlorats durch die Verbrennungsprodukte (z. B. schweflige Säure) eines Heizmaterials vorgebeugt war. Zum Schutze gegen Staub wurde ein Schutztrichter nach V. MEYER über die Schale gehängt. Der Raum selbst wurde von allen schädlichen Gasen, vor allem von Salzsäuredämpfen, freigehalten.

Bei diesen ersten Kristallisationen wurde etwas mehr Wasser, als zum Lösen des Salzes bei 100° erforderlich war, verwendet, und die Flüssigkeit so lange abgedampft bis sich eben eine Salzhaute bildete. Dabei stieg die Temperatur der Lösung in der Regel auf 102—103° C. War dieser Moment eingetreten, so liefs man die Lösung unter einer Glocke sich abkühlen. Nach beendeter Kristallisation wurde die Mutterlauge durch zwei mit Platinkonen versehene Platintrichter abgegossen und ein Teil davon im Nephelometer auf Chlorion untersucht, die Kristallmasse auf dem Platintrichter gesammelt und auf der Zentrifuge soweit als möglich von der Mutterlauge befreit. Ausgewaschen wurde bei diesen Versuchen nicht.

Im folgenden einige Zahlen über den Gehalt an Chlorion der Mutterlaugen:

Die angewandte Substanz enthielt . . .	pro 1 g	ca. 0.015	mg Cl'
Die Mutterlauge der 1. Fraktion . . .	1 g	„ 0.0050	„ Cl'
„ „ „ 2. „ . . .	1 g	„ 0.0061	„ Cl'
„ „ „ 3. „ . . .	1 g	„ 0.0048	„ Cl'
„ „ „ 4. „ . . .	1 g	„ 0.0012	„ Cl'
„ „ „ 5. „ . . .	1 g	ca. 0.0051	mg Cl'
„ „ „ 6. „ . . .	1 g	„ 0.0011	„ Cl'
„ Kristalle „ 6. „ . . .	1 g	ca. 0.0002	mg Cl'

¹ *Compt. rend.* 143 (1906), 411.

² An diesen Vorversuchen hat sich Herr Dr. KUŽMA-Prag beteiligt.

Bei der 4. Fraktion, die auffallend wenig Cl' enthielt, war die Lösung nur auf ca. 80° statt auf 100° erhitzt worden, da versehentlich zu viel Wasser zu dem Salz gegeben war und die Zeit zum Eindampfen fehlte.

Bei der Fraktion 6 war deshalb wissentlich soviel Wasser verwendet worden, daß eine gesättigte Lösung bei 80° entstand, um die Vermutung, ob der Gehalt an Kaliumchlorid von der Lösungstemperatur abhängt, zu prüfen. Der Versuch hat diese Vermutung bestätigt und gleichzeitig den Weg gezeigt, auf dem ein Kaliumchlorat höchster Reinheit zu erlangen ist. Aus obigem Befunde geht im übrigen hervor, daß Kaliumchlorat mit einer sehr kleinen konstanten Menge Kaliumchlorid aus der Lösung auskristallisiert, wenn man bei konstanter Temperatur arbeitet. Diese Verunreinigung ist aber so verschwindend klein, daß den Angaben GUYE ein Versehen zugrunde liegen muß. Vielleicht ist letzterer durch irgendwelche Nebenumstände irregeleitet worden; so bewirkt z. B. die Verwendung einer nur geringe Mengen nitroser Produkte enthaltenden Salpetersäure beim Nachweis des Cl' einen erheblichen Fehler, da durch niedere Stickoxyde das Chlorat reduziert wird.

Das von STAS hergestellte Kaliumchlorat war zwar nicht von absoluter, so doch von einer Reinheit, die selbst für derartig präzise Bestimmungen als ausreichend zu bezeichnen ist; denn das nach seinen Angaben bei 100° hergestellte Salz enthält auf 100 g Kaliumchlorat erst ca. 0.3—0.4 mg Kaliumchlorid. Dieser Cl'-Gehalt ist so gering, daß er nur noch mit Hilfe des Nephelometers feststellbar ist.

Die nächsten Versuche galten der Prüfung der Angabe von STAS über die Beständigkeit des Kaliumchlorats beim Schmelzen. Die Substanz wurde auf die verschiedenste Weise getrocknet, im Vakuum über Phosphorpentoxyd (was übrigens wegen der möglichen Entwicklung von Phosphorwasserstoffen, die, wenn auch eine schwache, so doch merkliche Verunreinigung des Kaliumchlorats verursachen, nicht zu empfehlen ist), bei 100° und schließlich durch längeres Aufbewahren im Exsikkator über festem Kaliumhydrat.

STAS hat nämlich das Salz gewogen, geschmolzen und nach dem Wiederwägen keine Zersetzung feststellen können. Es war zwar von vornherein sehr unwahrscheinlich, daß sich das Salz, das wir wie STAS bei 100° getrocknet hatten, ohne Gewichtsverlust würde schmelzen lassen; trotzdem wurden dahingehende Versuche gemacht unter der Annahme, daß Kaliumchlorat das inkludierte Wasser

vielleicht besonders leicht abgebe und bei intensivem Trocknen die Substanz tatsächlich mit keinem oder nur sehr geringem Gewichtsverlust schmelzbar sei. Diese Annahme bestätigte sich nicht; denn das geschmolzene Salz zeigte einen Gewichtsverlust von erheblich über 0.1% und war zudem stark zersetzt. Dabei stellte sich noch die Eigentümlichkeit heraus, daß die Zersetzung um so geringer war, je schneller das Schmelzen erfolgte. So ergab ein Versuch im Quarzreagenzglas über freier Flamme den günstigsten Wert, etwa 0.04 mg KCl pro 1 g Substanz, entsprechend einem Sauerstoffverlust von ca. 0.02 mg, einem Wert, der bei langsamerem Erhitzen oder auch bei Anwendung größerer Mengen nicht annähernd erreicht wurde. Bei schnellem Schmelzen von etwa 10—12 g Kaliumchlorat mit dem elektrisch geheizten Luftbad in dem unten zu beschreibenden Zersetzungsapparat bilden sich für jedes Gramm Chlorat ca. 0.4 mg Chlorid, also etwa das Zehnfache des vorhin erwähnten günstigsten Wertes.

Bei einer nochmaligen Durchsicht der Stasschen Arbeit fanden wir dann bei der Erklärung der Ausführung der Zersetzung des Chlorats durch Erhitzen die Angabe: „Das Salz wurde, bevor man es in den Apparat füllte, mehrere Stunden im trockenen Luftstrome, bis nahe an seinen Schmelzpunkt erhitzt, getrocknet.“ Diese Bemerkung von Stas, die bei seiner Vorschrift für die Herstellung von reinem Kaliumchlorat (danach sollte es bei 100° im Luftstrome getrocknet werden) fehlt, macht seinen Befund über die Zersetzung des Kaliumchlorats beim Schmelzen erklärlich, offenbart aber auch zugleich den schwersten Fehler der Stasschen Arbeit. Ein bei derartig hoher Temperatur (etwa 350°) getrocknetes Salz (die Hauptmenge des Wassers entweicht aus dem Kaliumchlorat bei einer Badtemperatur von etwa 200—250°) zeigt nämlich tatsächlich beim Schmelzen nur einen sehr geringen Gewichtsverlust. Daß in dem festen Chlorat schon Zersetzung hätte eingetreten sein können, scheint Stas übersehen zu haben; denn er gibt nirgends an, daß er die Substanz daraufhin untersucht habe.

Da aus unseren Schmelzversuchen hervorging, daß das eingeschlossene Wasser entsprechend seiner Menge und der Zeitdauer seiner Einwirkung, in hervorragender Weise an der Zersetzung des Chlorats beim Schmelzen beteiligt ist, so war zu erwarten, daß das bei 350° getrocknete Salz weit mehr Kaliumchlorid enthalten würde als das schnell geschmolzene. Tatsächlich ergab der Versuch eine so weitgehende Zersetzung, daß der Gehalt an Chlorion einer bei

Zimmertemperatur gesättigten Lösung im Nephelometer wegen der Dichte des Niederschlages nicht mehr bestimmt werden konnte.

Es stellte sich hier der Neubestimmung des Verhältnisses $\frac{\text{KClO}_3}{\text{KCl}}$ eine erhebliche Schwierigkeit entgegen, da das genaue Gewicht des Kaliumchlorats nicht wie bei anderen Salzen durch eine nach dem Schmelzen erfolgende Wägung festgestellt werden konnte. Eine Bestimmung des Gehaltes an Chlorion des geschmolzenen Salzes hätte nicht viel geholfen, da wahrscheinlich eine unbekannte Menge Kaliumperchlorat, deren Bestimmung äußerst schwierig gewesen wäre und zudem durch die Zahl der notwendigen Korrekturen den Wert der Bestimmung ganz erheblich herabgedrückt hätte, beim Schmelzen entstand. Der einzig mögliche Ausweg war, daß das bei Zimmertemperatur getrocknete Salz gewogen und das inkludierte Wasser durch Austreiben und gesondertes Auffangen bestimmt wurde. Die Differenz der Werte KClO_3 krist. — H_2O gab dann mit sehr kleinem Fehler das Gewicht des wasserfreien Kaliumchlorats in Luft.

Nachdem die Apparatur, mit der die Zersetzung ausgeführt werden sollte, eine dem neuen Zwecke entsprechende Umänderung erfahren hatte

(s. u.), wurde weiteres Material von hohem Reinheitsgrade hergestellt und der Gehalt an Cl' darin genau bestimmt. Mit dieser Substanz wurden einige vorläufige Analysen ausgeführt.

Beim Umkristallisieren des Salzes wurde folgende elektrische Rührvorrichtung nebst Heizbad verwendet (Fig. 1).

An dem Ende eines möglichst geraden Glasstabes von ca. 40 cm Länge wurde mit Hilfe von Bleiglas eine gelochte, mit einem 10 cm langen Platinstift versehene Platinscheibe *d*, wie sie als rotierende Anode bei der Schnellelektrolyse Verwendung findet, befestigt. Der

Fig. 1.

Stab wurde durch den Hals eines VICTOR MEYERSchen Schutztrichters *g* geführt und konnte bei *b* mit Hilfe eines Elektromotors *a* in schnelle Rotation versetzt werden. Der Hals des Trichters war so weit und die schlagende Bewegung des Glasstabes so gering, daß die Gefahr einer Verunreinigung des Chlorats durch Glassplitterchen nicht bestand. Oberhalb der Stelle, wo der Glasstab den Schutztrichter verließ, war mit Hilfe eines Stückchens Gummischlauch ein durchbohrtes Uhrglas *c* befestigt, um das Eindringen von Staub durch die obere Öffnung des Trichters zu verhindern. Die Platinschale *e* hatte ein Volumen von ca. 2 l. Das Heizbad *f* bestand aus dem Porzellanuntersatz eines HAUSMAN-Exsikkators (von 14 cm lichtem Durchmesser), der mit zwei parallel geschalteten Widerstandsbändern von je ca. 40 Ohm Widerstand und 0.5 mm Drahtstärke (von SCHNEEWINDT-Neuenrade umwickelt war. Den Wärmeschutz nach außen bildete Asbestpappe. Das Ganze fand Aufstellung auf einem tönernen Dreifuß *h*, wie er im Rößlerofen als Tiegeluntersatz benutzt wird.

Kaliumchlorat für die Vorversuche.

Das Kaliumchlorat (von KAHLBAUM) wurde in einem Jenaer Becher in destilliertem Wasser bei 100° gelöst und die Lösung in die Platinschale filtriert. Dadurch wurden die festen Verunreinigungen des Handelssalzes entfernt. Zu jedem Liter Lösung wurde dann nach der Angabe von STAS, um die etwa vorhandene Kieselsäure in lösliche Form überzuführen, 1 g Kaliumhydrat „Merck“, dessen Chlorgehalt etwa 0.1 mg betrug, hinzugefügt. Zur Abkühlung wurde die Schale unter dauerndem Rühren mit der soeben beschriebenen Vorrichtung in eine mit aus destilliertem Wasser hergestellten Eis gefüllte Porzellanschale gestellt. Hierdurch wurde einerseits die Ausbeute erhöht und andererseits das Salz in feinkristallisierter Form ausgeschieden, wie es für die spätere Verwendung vorteilhaft war.

Die beiden folgenden Kristallisationen wurden nach den früheren Erfahrungen aus Lösungen von 80° bewirkt, wobei jedesmal etwas Kaliumhydrat zugesetzt wurde. Die vierte Kristallisation wurde ohne Zusatz von Kaliumhydrat aus reinstem Wasser vorgenommen. Die Untersuchung ergab eine für die Vorversuche ausreichende Reinheit der Substanz. Sie reagierte völlig neutral gegen Phenolphthalein, ihr Chloriongehalt war, wie aus folgender Tabelle hervorgeht, äußerst klein (die Bestimmungen des Cl⁻ wurden mit dem Nephelometer ausgeführt).

Cl'-Gehalt der einzelnen Fraktionen:

I.	1 g KClO_3	enthält	ca. 0.0016 mg Cl'
II.	1 g KClO_3	„	„ 0.00025 „ Cl'
III.	1 g KClO_3	„	„ 0.00021 „ Cl'
IV.	1 g KClO_3	„	„ 0.00025 „ Cl'

Kaliumchlorat für die Hauptversuche.

Das Ausgangsmaterial bildete in diesem Falle das reinste im Handel erhältliche Salz, „Kaliumchlorat Merck“ für analytische Zwecke. Es wurden, wie bei der Darstellung des Salzes für die Vorversuche die ersten drei Kristallisationen unter Zusatz von Kaliumhydrat, alle folgenden jedoch aus reinstem Wasser vorgenommen. Die einzelnen Fraktionen wurden auf Platintrichtern mit reinstem Wasser von 0° C ausgewaschen und außerdem die Lösung vor der vorletzten Kristallisation durch ein sorgfältig ausgewaschenes, vorher mit Salzsäure, Flußsäure und Wasser behandeltes Filter gegossen, um vielleicht noch vorhandene Spuren Staub zu entfernen. Es war ursprünglich beabsichtigt, mit zwei verschiedenen Kristallfraktionen zu arbeiten. Ein Teil des Salzes wurde daher nur fünfmal, ein anderer dagegen achtmal umkristallisiert. Die erste Fraktion mußte jedoch wegen späterer zufälliger Verunreinigungen verworfen werden, so daß zu den Hauptversuchen nur das reinste Salz (etwa 80 g) zur Verfügung stand.

Nach Beendigung der Hauptversuchsreihe wurde die Substanz auf ihren Gehalt an Chlorion geprüft. Hierbei ergab sich, daß die Substanz etwas mehr Chlorion enthielt als das bei den Vorversuchen benutzte Salz, und zwar auf jedes Gramm etwa 0.0011 mg. Nimmt man an, daß das Kaliumchlorat zunächst nach der Gleichung

zerfällt, so entspricht dieser Gehalt an Chlorion einem Gewichtsverlust des Chlorats von 0.01 mg für je 10 g Substanz. Diese Gewichtsänderung hat zwar auf das Endresultat einen sehr geringen Einfluß (das Atomgewicht des Chlors ändert sich hierdurch um etwa sieben Einheiten der fünften Stelle nach dem Komma); doch wurde zur Korrektur das gefundene Gewicht des Chlorats um die angegebene Größe (0.01 mg für je 10 g) erhöht.

Die Vorversuche zur Prüfung des Kaliumchlorats auf Reinheit durch Verflüchtigung des Salzes mußten wegen Mangels an einem geeigneten Gefäßmaterial aufgegeben werden.

Der Schmelzpunkt des reinen Kaliumchlorats wurde zu 357° , das spez. Gewicht bei 18° zu 2.337 bestimmt.

Überchlorsäure.

Käufliche verdünnte Überchlorsäure wurde zur Reinigung durch einen Platinkühler destilliert und die destillierte Säure in einem Platinfläschchen mit eingeschliffenem Platinstopfen aufbewahrt.

Apparatur zur Zersetzung des Kaliumchlorats. (Siehe Figuren.)

I. Apparate zur Herstellung, Reinigung und Trocknung der nötigen Gase.

Die Luft, die zum Trocknen des Kaliumchlorats resp. zur Wasserbestimmung, sowie zur Erzeugung des Stickstoffs für die

Fig. 2.

Schmelzung des Kaliumchlorids dienen sollte, wurde mit Hilfe eines Wasserstrahlgebläses eingepumpt, durch eine Waschflasche mit 33% iger Kalilauge (1) (Fig. 2) zur Entfernung des größten Teiles der Kohlensäure und des Wasserdampfes und dann durch ein Dreiwegstück *ed* einerseits bei *d* zum Trockenapparat für Luft, andererseits bei *e* zu dem Apparat zur Erzeugung von Stickstoff nach der Methode von LUPRON¹ geleitet.

Der Apparat zur Trocknung der Luft bestand aus vier Türmen, von denen der erste mit Glasperlen und 33% iger Kalilauge (2), der zweite mit Glasperlen und konzentrierter Schwefelsäure (3), der dritte mit Kaliumhydrat in Stücken (4) und schließlich der vierte mit Glasperlen und reinstem Phosphorpentoxyd „Merck“ (5) gefüllt war. Das Gasleitungsrohr vereinigte sich dann wieder mit den für den Stickstoff bestimmten und führte zu einer Glasspirale (6), die in flüssige Luft tauchte. Diese letztere Vorsichtsmaßregel wurde

¹ Chem. News 33 (1876), 90.

angewendet, um alle etwa durch die Trockenmittel verursachten Verunreinigungen der Luft, wie z. B. von der konzentrierten Schwefelsäure Spuren Schwefeldioxyd oder vom Phosphorpentoxyd Spuren Phosphorwasserstoff, sicher zurückzuhalten. Bei diesem Apparat waren alle Verbindungen soweit als angängig durch Verschmelzen, sonst durch Glasschliffe hergestellt.

Der Apparat zur Erzeugung des Stickstoffes bestand aus einer Waschflasche mit konzentriertem wässerigen Ammoniak (7), dann folgte ein schräg nach unten gerichtetes, elektrisch geheiztes Verbrennungsrohr (8), das mit Kupferstückchen gefüllt war, daran schlossen sich eine Waschflasche mit verdünnter Schwefelsäure (9) (mit etwas Methylorange) zur Absorption des überschüssigen Ammoniaks an, und schliesslich ein ähnlicher Trockenapparat, wie für die Luft. Die vier Türme enthielten hier verdünnte Schwefelsäure (10), konzentrierte Schwefelsäure (11) und Kaliumhydrat in Stücken (12 u. 13). Hier waren die Verbindungen teilweise durch Gummischlauch hergestellt, doch so, daß die Glasteile übereinandergriffen oder sich berührten. Jeder der beiden Trockenapparate konnte, ehe sich die Gaswege wieder trafen, durch Glashähne abgeschlossen werden. Hinter der durch flüssige Luft gekühlten Glasspirale war ein Dreiweghahn (14) angebracht, durch den die Gasleitung mit einem Chlorwasserstoffentwickler (15) in Verbindung gesetzt werden konnte.

Der Chlorwasserstoff wurde dargestellt, indem man in einer Gasentwicklungsflasche (15) mit eingeschliffenem Tropftrichter konzentrierte Salzsäure (spez. Gew. 1.19) gelinde erwärmte. Diese Salzsäure wurde, um sie von Wasser und mitgerissenen Flüssigkeitströpfchen zu befreien, durch ein kleines, in die Gasleitung eingeschmolzenes Chlorcalciumrohr geleitet. Derartig dargestelltes Chlorwasserstoffgas ist völlig rein, wie von RICHARDS und WELLS¹ gezeigt worden ist. Die notwendigen Verbindungen waren durch gute, ungefettete Schliffe hergestellt.

Hinter dem Dreiweghahn endete die Gasleitung in einem mit besonderer Sorgfalt hergestellten Schliffe, an welchem der eigentliche Zersetzungsapparat *a* angesetzt werden konnte.

II. Beschreibung des Zersetzungsgefäßes.

Das Zersetzungsgefäß (*a* in Fig. 2 u. 3),² dessen endgültige Form erst nach vielen Vorversuchen gewählt wurde, bestand aus einem

¹ RICHARDS, Untersuchungen über Atomgewichte, S. 698—699.

² In Fig. 2 ist der Maßstab der Gefäße *a*, *b* und *c* verdoppelt.

Quarzglaskölbchen *a* von ca. 45 mm Durchmesser mit Zu- und Ab-
leitungsröhren, deren Gestalt und Abmessung aus Fig. 3a ersichtlich
ist. Der Boden war, um das Gefäß gegen die beim Erstarren der
geschmolzenen Salze auftretenden Kräfte widerstandsfähiger zu

Fig. 3.

machen, verstärkt. Zu diesem Gefäß war ein genau gleiches als
Taragefäß vorhanden, dessen Gewichts Differenz gegen das erste durch
Quarzstückchen ausgeglichen war. Zum Verschluss während der
Wägung dienten Glasstöpsel und Glaskappe. An das Zersetzungsgefäß
schlossen sich zur Feststellung der bei der Reaktion übergerissenen
Substanzmenge zwei weitere Gefäße (*b* u. *c*) von der aus der Abbildung
ersichtlichen Form an. Von diesen war das erste (*b*) aus Quarzglas,
das zweite (*c*) anfänglich aus Jenaer Glas, später jedoch, da dies
notwendig wurde, ebenfalls aus Quarzglas hergestellt. Von hier aus
ging mittels Glasschliffs die Gasleitung zu einem Turm mit geöschtem
Kalk (16), um die Chloroxyde resp. das Chlor unschädlich zu machen,
und schließlich ins Freie.

Zur Apparatur gehörten außerdem noch ein elektrisch heiz-
barer (Platindraht-)Tiegelofen, mit Regulierwiderstand und zwei
Dewarzylindern für die Vorlagen.

III. Das Phosphor-pentoxydrohr zur Wasserbestimmung.

Da zur Ermittlung des genauen Gewichtes des Chlorats eine
exakte Wasserbestimmung notwendig war, so wurden zwei Phosphor-

Fig. 4.
($\frac{1}{2}$ natürl. Größe)

pentoxydröhrchen mit Glashähnen, von denen das
eine als Tara diente, beschafft. Das zur Bestim-
mung verwandte Röhrchen hatte nebenstehende Ge-
stalt (Fig. 4). Die angewandte Länge der Phosphor-
pentoxydschicht reicht nach den Angaben von
MORLEY¹ dazu aus, keine wägbare Menge Wasser
entweichen zu lassen. Der Inhalt des Röhrchens

¹ *Am. Journ. Soc.* 3, 33. 199; *Zeitschr. analyt. Chem.* 3 (1864), 407; *Journ. Am. Chem. Soc.* 26 (1904), 1171; *Z. B.* 2 (1904), 1366.

bestand bei den Vorbestimmungen aus reinstem käuflichen Phosphor-pentoxyd, gemischt mit reinstem Asbest, wie er zur Füllung von Goochziegeln dient. Für die Hauptbestimmungen wurde das verwandte Phosphor-pentoxyd über Platinasbest einer erneuten Sublimation im Sauerstoffstrome unterworfen.

Ausführung der Bestimmung.

I. Wägung.

Zur Wägung wurde eine Wage von der Firma Fleischer und Mentz mit vergoldeten Balken benutzt, die bei einer Belastung von ca. 40 g noch für 0.02 mg Übergewicht einen deutlichen Ausschlag gab. Ein 5 mg Platinreiter gestattete am Lineal bequem die Schätzung der Hundertstel Milligramme auf eine Einheit. Alle Wägungen wurden nach der Substitutionsmethode¹ ausgeführt. Der Ausgleich der zur Wägung und Substitution dienenden Gefäße wurde bis auf einige Zehntel Milligramme gebracht, der Gewichtssatz auf das genaueste geeicht. Die Durchrechnung für die Vakuumkorrektur ergab die Notwendigkeit, Luftfeuchtigkeit, Luftdruck und Temperatur während der Wägung zu beobachten.

Die folgende Rechnung gibt einen Begriff von der Gröfse der letzteren beiden Korrekturen. Beobachtet wurden Schwankungen innerhalb dreier Tage (der Zeit, die verläuft von der Wägung des KClO_3 bis zur Wägung des KCl).

14. bis 17. Juli	}	Temperaturabnahme	2.5° C
1910		Druckzunahme	7.3 mm
I. Spez. Gew. der Luft bei 21° C und 760 mm		. . .	0.001201
II. " " " " " 18.5° C " 767 "		. . .	0.001222

Die wirklichen Drucke und Temperaturen waren hiervon etwas verschieden. Die obigen Zahlen wurden zur Erleichterung der Rechnung gewählt, sie sollen nur als Beispiel dienen.

Vakuumfaktor für KClO_3 zu I. 1.0003709

„ „ KClO_3 zu II. 1.0003774

Das heisst: 10 g KClO_3 in Luft gewogen geben:

bei I 10.00371 g KClO_3 absolut,

bei II 10.00377 g KClO_3 „

also eine Differenz von: 0.00006 g,

¹ Vgl. RICHARDS, *Z. anorg. Chem.* **3** (1893), 445; **10** (1895), 19.

eine Größe, die durch Wägung leicht feststellbar ist, und daher nicht vernachlässigt werden darf.

Für KCl ist die Differenz, auf 10 g berechnet (entsprechend dem kleineren spezifischen Gewicht), etwas größer, ca. 0.00007 g.

Die zu wägenden Apparate bestanden zum größten Teil aus Quarzglas und zeigten daher die bekannte Gewichtskonstanz, die diese Apparate vor solchen aus gewöhnlichem Glase auszeichnet. Die anfänglich durch elektrische Ladungen auftretenden Schwierigkeiten konnten durch die Verwendung stark radioaktiver Präparate, für deren freundliche Überlassung wir Herrn Professor Dr. O. HAHN ganz besonderen Dank schulden, leicht beseitigt werden. Der Feuchtigkeitsgehalt im Wägezimmer war stets so gering, daß sich daraus keine Schwierigkeiten ergaben.

II. Wasserbestimmung.

In einem reinen Platinschälchen wurden ca. 10—12 g exsikkatortrockenes Kaliumchlorat annähernd abgewogen und mit einem Platintiegel, der ebenso wie das Schälchen zu keinem anderen Zwecke verwendet wurde, zerdrückt, so daß keine Klümpchen mehr vorhanden waren. Dann wurde mittels eines trockenen, abgesprengten Glas-trichterchens durch das gerade Gaszuführungsrohr des Zersetzungsgefäßes, dessen Übergewicht über das als Tara dienende Gefäß vorher genau festgestellt war, das Kaliumchlorat in dieses eingebracht. Der Schliff wurde sodann mittels eines trockenen und staubfreien Pinselchens von etwa haften gebliebenem Kaliumchlorat sorgfältigst gereinigt.

Bei den Vor- und Hauptbestimmungen wurde bei der nun folgenden Wasserbestimmung in etwas verschiedener Weise gearbeitet.

Bei den Vorbestimmungen wurde wie folgt verfahren:

Das Gefäß wurde, mit einer Platinschlinge an einem Glas-haken hängend, an den Schliff des Lufttrockenapparates angesetzt und bei Zimmertemperatur zur Konstanz getrocknet. Den Abschluß gegen die Atmosphäre bildeten ein Phosphorpentoxyd- und zwei Chlorcalciumröhrchen. Gewichtskonstanz war stets eingetreten, wenn die vorher sorgfältigst im Exsikkator über Kaliumhydrat getrocknete Substanz ca. 1 Stunde im Luftstrom behandelt worden war. Nach der Wägung wurde dann zur Wasserbestimmung geschritten, wozu das Gefäß wieder an den Lufttrockenapparat angesetzt wurde. Der Schliff hielt zwar einem Überdruck von einigen Zentimetern Wasser-

säule ohne weiteres Widerstand, trotzdem wurde über die Verbindungsteile ein Stückchen reinen ausgekochten und völlig trockenen Kapillarschlauches gezogen. Nachdem nun etwa 5 Minuten Luft durch den Apparat geleitet war, wurde das Phosphorpentoxydrohr mittels Kapillarschlauches an dem Gefäfs befestigt. Den Abschlufs gegen die Zimmerluft bildeten wie vorher ein Phosphorpentoxyd- und zwei Chlorcalciumröhrchen. Das Zersetzungsgefäfs wurde jetzt mittels des elektrischen Tiegelofens soweit erhitzt, dafs die Lufttemperatur im Ofen ca. 420° betrug. War die dadurch erzielte Schmelzung des Chlorats vollendet, so wurde der Ofen entfernt, das Gefäfs, um ein Zerspringen zu verhindern, während des Erstarrens des Salzes gelinde hin- und hergeschwenkt und schliesslich noch $1\frac{1}{2}$ Stunden Luft durch den Apparat geleitet.

Ein blinder Vorversuch hatte ergeben, dafs das Phosphorpentoxydrohr, wenn der Apparat durch vorheriges Durchleiten von Luft völlig ausgetrocknet war, in dieser Zeit keine wägbare Wassermenge aufnahm.

Bei der Schlufsreihe wurde nicht wie bei den Vorversuchen zur Konstanz getrocknet, sondern das exsikkatortrockene Salz direkt gewogen, das Phosphorpentoxydröhrchen sofort nach dem Entfernen der Verschlufskappe mittels eines Stückchens Kapillarschlauch an das Zersetzungsgefäfs angesetzt, und das Gefäfs wie vorher am Lufttrockenapparat angebracht. Die Wasserbestimmung selbst wurde wie bei den Vorversuchen weitergeführt.

Als besondere Vorsichtsmafsregel wurde, um einen zu hohen Wert der Wasserbestimmung zu vermeiden, vor jeder Bestimmung bei den Hauptversuchen der ganze Trockenapparat samt seinen Gasleitungen mit einem durch Phosphorpentoxyd getrockneten Luftstrom 15—20 Stunden lang behandelt.

III. Die quantitative Reduktion des Kaliumchlorats zu Kaliumchlorid.

Nach beendeter Wasserbestimmung wurde das Phosphorpentoxydrohr abgenommen, das im Zersetzungsgefäfs befindliche geschmolzene Chlorat mit der zur Lösung des bei der Zersetzung entstehenden Chlorids nötigen Menge Wasser übergossen, die Vorlagen angesetzt und diese auf die nötige Temperatur abgekühlt (-60 bis -50° in *b* und ca. -185° in *c*). Dann wurde unter Kühlung des Zersetzungsgefäfses mit reinstem Wasser von 0° , das sich bei den Vorbestimmungen in einem Jenaer Becherglas, bei den Haupt-

bestimmungen in einem vergoldeten Becher aus chemisch-reinem Silber befand, Salzsäuregas eingeleitet, bis in der Kälte die Gasentwicklung eben begann. Bei den Vorbestimmungen stellte sich ein weiteres Einleiten von Salzsäuregas während der Zersetzung als ungünstig heraus, einerseits, weil ziemliche Mengen Chlorwasserstoff, die bei der hohen Temperatur, die sich durch die Reaktionswärme einstellt, nicht absorbiert werden, in der letzten Vorlage erstarrten und diese auszufüllen drohten, andererseits aber auch die durch den Gasstrom mitgerissene Substanzmenge ganz unverhältnismäßig anstieg. Das Kühlbad wurde nach Beginn der Reaktion entfernt, worauf die Zersetzung des Chlorats unter Erwärmung der Flüssigkeit von selbst weiterging; zum Schluß wurde so lange erhitzt, bis die Gasentwicklung aufhörte, was bei beginnendem Sieden der Fall war. Die noch schwach gelb gefärbte Flüssigkeit wurde nun wieder auf nahezu 0° abgekühlt, von neuem Salzsäuregas bis zur beginnenden Reaktion eingeleitet und wiederum wie vorher verfahren. Diese Behandlung wurde so oft wiederholt, bis zum Schluß in der Hitze eine klare, farblose Lösung von Kaliumchlorid übrig blieb und auf erneutes Einleiten von Salzsäuregas keine Reaktion oder Gelbfärbung der Flüssigkeit mehr eintrat. Ein zu großer Überschufs von Salzsäure, der die vollständige Lösung (s. o.) des Kaliumchlorids verhindert hätte, konnte bei vorsichtiger Beendigung des Prozesses stets vermieden werden.

Das während der Reaktion entweichende Gemisch von Chloryden und Chlor wurde in der Vorlage *b* durch ein Gemisch von Alkohol und flüssiger Luft bei ca. -50 bis -60° völlig kondensiert; etwa doch von der Salzsäure mitgerissene Anteile und diese selber wurden in der zweiten Vorlage *c*, die direkt mit flüssiger Luft gekühlt wurde, zum Erstarren gebracht, so dafs während der Zersetzung keine merklichen Gasmengen aus dem Zersetzungsapparat entweichen und daher alle vom Gasstrom mitgerissenen Salzteilehen aufgefangen wurden. War die Reaktion beendet, so wurde das Zersetzungsgefäfs bis nahe an den Siedepunkt der salzsäurehaltigen Kaliumchloridlösung erhitzt und die Flüssigkeit durch Überleiten von trockener Luft, in der Regel über Nacht, langsam abgedunstet. Die hierbei überdestillierende wässerige Salzsäure kondensierte sich dann in der jetzt auf Zimmertemperatur befindlichen ersten und auch spurenweise in der zweiten Vorlage. Das Salz im Zersetzungsgefäfs wurde noch einige Zeit auf 200 — 300° erhitzt, damit das Wasser nach Möglichkeit entfernt würde, und schließlic in einer

Stickstoffatmosphäre, nicht im Stickstoffstrom, der eventuell verflüchtigtes Kaliumchlorid hätte entführen können, zur Entfernung des letzten Restes des Wassers und vor allem der eingeschlossenen Salzsäure geschmolzen. Schließlich wurde im trockenen Luftstrom erkalten gelassen, der Apparat auseinandergenommen, die Glasverschlüsse auf das Gefäß *a* aufgesetzt und letzteres nach mehrstündigem Stehenlassen im Wägezimmer gewogen.

IV. Bestimmung des Inhaltes der Vorlagen.

Der durch Chlor und Chloroxyde rotgelb gefärbte Inhalt der Vorlagen *b* und *c*, — auch der zweiten, nachdem diese aus Quarzglas hergestellt war (s. o.), da die zuerst beabsichtigte nephelometrische Bestimmung des Inhaltes dieser Vorlage aus gleich zu erörternden Gründen nicht angängig war — wurde mit reinstem Wasser vorsichtig in eine Quarzschale gespült und langsam auf einem elektrisch geheizten Luftbade abgedunstet. Die hierbei zurückbleibende äußerst geringe Salzmenge wurde, in wenigen Kubikzentimetern reinstem Wasser gelöst, in ein kleines Quarztiegelchen gespült, mit einigen Tropfen Überchlorsäure zur Trockne gedampft, bei ca. 300° getrocknet und nach dem Erkalten gewogen, wobei ein zweites Quarztiegelchen als Substitutionsgefäß diente.

Dieses Abdampfen mit Überchlorsäure und die Umrechnung der Korrektur auf Kaliumchlorid aus dem so gefundenen Gewicht von Kaliumperchlorat war der Ausweg aus einer Schwierigkeit, die sich bei der Ausführung der Analysen herausstellte. Die mitgerissene Substanzmenge schien nämlich — wenigstens bei den Versuchen, bei denen mit dauerndem Salzsäurestrom gearbeitet wurde — in Anbetracht der Behauptung von STAS, daß keine Substanz bei seinen Versuchen mitgerissen worden wäre, etwas groß zu sein. Andererseits aber wollten wir auch, trotzdem man von vornherein eigentlich nur Kaliumchlorid hätte erwarten sollen, uns doch durch eine nephelometrische Probe von der Richtigkeit dieser Vermutung überzeugen. Die Untersuchung zeigte indessen, daß die gewogene Salzmenge der Vorlagen nur zum allergeringsten Teile aus Kaliumchlorid bestand. Die nun folgende, recht mühsame Arbeit ergab, daß, wie das schon von anderer Seite beobachtet worden war, beim Abdunsten wässriger Lösungen von Chloroxyden am Licht Überchlorsäure entsteht, und daß das von uns gewogene Salz daher z. T. Kaliumperchlorat war, welches durch das bei den ersten Versuchen bei zu hoher Temperatur erfolgte Konstantmachen

sich spurenweise zersetzt hatte. Es stellte sich als nicht angängig heraus, dieses Kaliumperchlorat zu reduzieren, da das einzige dazu mögliche Verfahren, das Abbrauchen mit Ammoniumchlorid Verluste an Kaliumchlorid herbeigeführt hätte. Das Salz wurde daher durch Zugabe einiger Tropfen reiner Überchlorsäure quantitativ in Kaliumperchlorat verwandelt. Dieses Verfahren ist nicht nur nicht fehlerhaft, sondern sogar für die Bestimmung der Korrektur günstig. Da die Korrektur als Perchlorat bei vorsichtiger Leitung der Zersetzung nur einige Zehntel Milligramm beträgt, die Wägegenauigkeit dieser kleinen Menge aber nur etwa 5% ist, das zurzeit angenommene Verhältnis KClO_4/KCl aber mindestens die 100-fache Genauigkeit hat, so ist der durch die Umrechnung bedingte Fehler im Gewicht des Kaliumchlorids unwägbare klein. Man hat dagegen den Vorteil, daß wirklich vorhandene Wägefehler oder auch spurenweise Verunreinigungen entsprechend dem Verhältnis KClO_4/KCl weniger auf das Resultat Einfluss haben.

Vorläufige Ergebnisse.

Die folgende Tabelle gibt Aufschluß über die gefundenen vorläufigen Werte des Verhältnisses KClO_3/KCl .

Von den übersprungenen Nummern diente Versuch III zur Untersuchung der Korrektursubstanz, IV konnte nicht beendet werden.

Vor- versuch- Nr.	Absol. Gewicht des angew. KClO_3 (wasserfrei) in g	Absol. Gew. des gef. KCl in g	$\frac{\text{KClO}_3}{\text{KCl}}$	Gewichtsabnahme des Zersetzungs- gefäßes in mg
			in g	
I	12.38248	7.53218	1.643943	0.36
II	11.28213	6.86340	1.643811	0.23
V	14.22480	8.65366	1.643791	0.75
VI	11.52268	7.00963	1.643835	0.28
VII	12.44913	7.57331	1.643816	0.54

Mittel aus Vers. II—VII: 1.643813

Für $\text{O} = 16.000$ und $\frac{\text{K}}{\text{Cl}} = 1.102641$ (RICHARDS und STÄHLER¹) ergibt sich:

$$\text{KCl} = 74.5558 \quad \text{K} = 39.0976 \quad \text{Cl} = 35.4582$$

Bestimmung I ist nur der Vollständigkeit halber in die Tabelle aufgenommen, sie ist fehlerhaft, da wegen Mangels an flüssiger

¹ *Journ. Amer. Chem. Soc.* **29** (1907), 623—639; *Ber. deutsch. Chem. Ges.* **39** 1906), 3611—3625.

Luft die entweichenden Gase nicht völlig kondensiert werden konnten. Außerdem wurde die Zersetzung des Chlorats im lebhaften Salzsäurestrom ausgeführt und das Chlorid im Stickstoffstrom geschmolzen, so daß die Verluste an Kaliumchlorid bei diesem Versuche erklärlich sind.

Die Übereinstimmung der für das Verhältnis KClO_3/KCl gefundenen Werte ist, wie die Tabelle zeigt, eine recht befriedigende. Sie gab uns zugleich die Gewißheit, daß wir auch den letzten Einwand, den man gegen die Richtigkeit des gefundenen Resultates noch erheben kann, überwinden würden.

Das Gefäß *a* war nach den ersten etwa zehn hier nicht angegebenen Vorbestimmungen völlig gewichtskonstant. Später zeigte es jedoch nach dem Schmelzen des Kaliumchlorids eine zwar geringe, aber nicht zu vernachlässigende Gewichtsabnahme. In obiger Tabelle sind die Resultate ohne Berücksichtigung dieser Differenzen berechnet. Trotzdem weichen sie um nur etwas mehr als zwei Einheiten in der fünften Dezimale vom Mittelwert ab. Daraus geht hervor, daß eine Beeinflussung der Werte durch die Gewichtsabnahme des Gefäßes nicht möglich ist, da schon ein Zehntel Milligramm Gewichtsänderung des Kaliumchlorids bei der angewandten Substanzmenge eine Änderung des Verhältnisses KClO_3/KCl um ebenfalls zwei Einheiten der fünften Dezimale herbeigeführt haben würde. Eine Verflüchtigung von Siliciumdioxid durch Umwandlung in Siliciumchlorid war äußerst unwahrscheinlich, zumal sich dann die Kieselsäure in den Vorlagen hätte finden müssen. Eine Bildung von Kaliumsilikat war nicht nachweisbar, da die Lösung des Kaliumchlorids völlig neutral reagierte. Es blieb daher nur die Vermutung übrig, daß das Kaliumchlorid beim Erstarren von den Gefäßwänden mechanisch Kieselsäure abrifs, die nachher beim Entleeren des Gefäßes mit entfernt wurde. Das Gefäß war nämlich bei einigen Versuchen so weit überhitzt worden, daß im Quarzglas Tridymitbildung eingetreten war und die Innenwand eine zunehmend rauhere, etwas blätternde Oberfläche angenommen hatte, die leicht Quarzteilchen mechanisch an das erstarrende Salz abgeben konnte. In der Tat wurde das Gefäß beim Erstarren des Kaliumchlorids sehr stark beansprucht, was daraus hervorging, daß es hierbei einmal zersprang. Für diese Annahme sprach auch die Tatsache, daß bei Versuch V die Gewichtsabnahme des Gefäßes am größten ist, bei dem das Kaliumchlorid zweimal geschmolzen wurde, also auch eine doppelte Menge Kieselsäure von der Gefäßwand abge-

trennt werden mußte. Das Gewicht, Apparat plus Kaliumchlorid, war jedoch, was die obige Vermutung über die Art der Gewichtsabnahme des Gefäßes noch bestärkte, durch die zweite Schmelzung nicht im geringsten verändert worden.

Endgültige Ergebnisse.

Um die Frage über die Gewichtskonstanz des Gefäßes während der Operation einwandfrei beantworten zu können, ließen wir für die letzten Versuche ein neues Gefäß anfertigen, bei dem besonders darauf geachtet wurde, daß die Innenwand vollkommen glatt und glasklar war.

Einige blinde Versuche, mit einem etwas weniger reinen Kaliumchlorat, ergaben in Übereinstimmung mit den allerersten Versuchen eine ausgezeichnete Gewichtskonstanz dieses neuen Gefäßes.

Es wurde daher sofort mit der endgültigen Versuchsreihe begonnen, deren Resultate die untenstehende Tabelle wiedergibt.

Analysen-Nr.	Absol. Gew. des angew. KClO_3 (wasserfrei) in g	Absol. Gew. des gef. KCl in g	Übergewicht d. Zer- setzungsgefäßes üb. die Tara in mg	$\frac{\text{KClO}_3}{\text{KCl}}$ in g
I	10.26355	6.24370	1.20	1.643824
II	10.08261	6.13362	1.22	1.643826
III	10.03177	6.10269	1.22	1.643828
IV	10.63651	6.47073	1.20	1.643786
V	12.05095	7.33096	1.18	1.643842

Mittel aus I—V: 1.643819

Für $0 = 16.000$ und $\frac{\text{K}}{\text{Cl}} = 1.102641$ (RICHARDS und STÄHLER) ergibt sich:

$$\text{KCl} = 74.5551 \quad \text{K} = 39.0973 \quad \text{Cl} = 35.4578.$$

Kritik der Ergebnisse.

In der vorliegenden Arbeit sind einige Fehler früherer Experimentatoren aufgefunden und bei der Neubestimmung vermieden worden, so daß konstante Fehler, soweit dies augenblicklich zu beurteilen ist, in dem Endresultat nicht mehr vorhanden sind. Die einzigen Möglichkeiten, die noch eine Änderung der gefundenen Werte bewirken könnten, wären eine etwa vorhandene Spur Kiesel-

säure oder winzige Mengen Staub, die während des Arbeitens trotz aller Vorsicht in das Chlorat gekommen sein könnten.

Durch Kieselsäure, wie überhaupt jede nicht flüchtige Verunreinigung, würde das Verhältnis KClO_3/KCl zu klein erscheinen, also die Atomgewichte von Kalium und Chlor zu groß gefunden werden, während Staub, soweit er organischer Natur, also flüchtig, ist, die entgegengesetzte Änderung des Resultates bewirken würde.

In Anbetracht der großen Zahl von Kristallisationen, bei denen nur in Platingefäßen gearbeitet wurde, und bei der Sorgfalt, mit der die Substanz vor Staub geschützt wurde, ist der Einfluß dieser beiden noch möglichen Korrekturen sicher verschwindend klein.

Man kann daher annehmen, daß für

$$\text{O} = 16 \text{ und } \frac{\text{K}}{\text{Cl}} = 1.102641$$

die Atomgewichte des Kaliums und Chlors die Werte haben:

$$\begin{array}{l} \text{K} = 39.097 + 0.0004 \\ \hline \text{Cl} = 35.458 \pm 0.0004 \end{array}$$

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich in folgende Punkte zusammenfassen:

Es wurde

1. gezeigt, daß Kaliumchlorat in einer für Atomgewichtsbestimmungen genügend reinen Form herstellbar ist.

2. gezeigt, daß Kaliumchlorat nicht, wie Stas angegeben hat, unzersetzt schmelzbar ist.

3. eine Methode zur exakten Wägung des Kaliumchlorats und anderer sich beim Schmelzen ähnlich verhaltender Stoffe angegeben.

4. durch Verwendung von Quarz- und Platingefäßen der Einschlufs von Kieselsäure in die angewandten Salze vermieden.

5. eine Methode angegeben, um die von einem kondensierbaren Gasstrom mitgeführte feste Substanzmenge quantitativ zurückzuhalten.

6. durch Einwirkung von Salzsäure Kaliumchlorat in Kaliumchlorid verwandelt und das genaue Verhältnis der Molekulargewichte dieser beiden Stoffe bestimmt.

Vorstehende Untersuchung wurde mit besonderer Unterstützung des Kgl. preussischen Kultusministeriums, welches die Mittel zur Beschaffung von Platin- und Quarzgeräten, sowie der elektrischen Heizöfen bewilligt hat, ausgeführt. Diesem sowie den Herren Sr. Exzellenz Prof. Dr. EMIL FISCHER und Prof. Dr. T. W. RICHARDS, die unserer Arbeit Förderung und Anregung gebracht haben, soll auch an dieser Stelle herzlichster Dank gezollt werden.

Berlin, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Juni 1911.