

Revision des Atomgewichtes von Cäsium.¹

Von

THEODORE WILLIAM RICHARDS und EBENEZER HENRY ARCHIBALD.²

Mit 2 Figuren im Text.

Inhalt: 1. Einleitung S. 353. — 2. Übersicht über frühere Bestimmungen S. 354. — 3. Die Analyse des Cäsiumchlorids S. 356; a) Darstellung der Materialien S. 356; b) Analysenmethode S. 362; c) Analysenresultate S. 366. — 4. Die Analyse von Kaliumchlorid S. 367. — 5. Die quantitative Zersetzung der Nitrate S. 369. — 6. Die Analyse von Kaliumnitrat S. 373. — 7. Die Analyse von Cäsiumnitrat S. 374. — 8. Die Analyse von Cäsiumbromid S. 376. — 9. Die Atomgewichte von Cäsium, Kalium und Stickstoff S. 378. — 10. Übersicht S. 382.

1. Einleitung.

Verschiedene Überlegungen führten uns zu einer erneuten Feststellung des Atomgewichtes von Cäsium. Da dies Metall das letzte Glied einer wichtigen und gut charakterisierten Gruppe von Elementen ist, so lag die Möglichkeit vor, daß es Daten für die lang gesuchte mathematische Beziehung zwischen den Atomgewichten liefern könnte; außerdem konnte die Untersuchung zur Entdeckung eines Elementes mit noch höherem Atomgewicht führen, welches die vermutliche Lücke im System ausfüllte. Wenn aber diese beiden etwas kühnen Erwartungen sich nicht verwirklichten, so würden wir durch die Atomgewichtsbestimmung doch jedenfalls neue Daten für eine wichtige Konstante der Natur erhalten, deren Wert vorher möglicherweise mit einem unerwünscht hohen Fehler behaftet war. Weiterhin machte es hier die mit Einwertigkeit verbundene stark elektropositive Natur des Cäsiums wahrscheinlich, daß man von ver-

¹ Gleichzeitig veröffentlicht in *Proc. Am. Acad.* 38 (1903), 443.

² Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

schiedenen Verbindungen zu bestimmten Resultaten kommen würde, die über die mögliche Veränderlichkeit des Atomgewichtes eines Elementes Licht verbreiten. Alle diese Erwägungen veranlaßten uns, mit Freuden die von Professor HORACE L. WELLS uns angebotene Quantität eines sehr reinen Cäsiummaterialies anzunehmen, mit der Absicht, das Atomgewicht dieses Elementes genau zu bestimmen.

2. Übersicht über frühere Bestimmungen.

Seit der Entdeckung des Cäsiums durch BUNSEN und KIRCHHOFF im Jahre 1860 sind nur 4 Atomgewichtsbestimmungen desselben ausgeführt worden; zwei rühren von BUNSEN selbst her,¹ eine von JOHNSON und ALLEN² und eine von GODEFFROY.³

Im Jahre 1861 veröffentlichte BUNSEN die Resultate seiner ersten Bestimmung. Das hierbei verwendete Material war aus 150 Tonnen Wasser der Dürkheimer Mineralquelle hergestellt. Aus dieser großen Wassermenge wurden nur 12 g Cäsium gewonnen; die Schwierigkeit, eine so geringe Quantität des Materialies zu reinigen, legt schon die Vermutung nahe, daß die Ergebnisse nicht genau waren. BUNSEN reinigte das Cäsium durch Umkristallisieren des Chlorplatinats, das wesentlich weniger löslich ist, als das entsprechende Rubidiumsals. Der erste Wert, den BUNSEN für das Atomgewicht des Cäsiums fand, war 132.35; doch verwarf er bald selbst diese Zahl, da das von ihm benutzte Salz zweifellos Spuren von Rubidium enthielt.

Ein Jahr später entdeckten JOHNSON und ALLEN von der Sheffield Scientific School, New Haven, eine weit reichere Quelle für Cäsium und begannen mit der Bestimmung des Atomgewichtes dieses Elementes. Aus dem Mineral Lepidolith, das in Hebron, Maine, gefunden wurde und etwa 3% Cäsiumoxyd enthielt, bereiteten sie ein Gemisch der Chloride von Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium. Beim Behandeln desselben mit Platinchlorwasserstoffsäure wurden Rubidium und Cäsium als Chlorplatinats gefällt. Zur Trennung des Rubidiums vom Cäsium wurden die Chloride über die Karbonate in die sauren Tartrate verwandelt. Da das Rubidiumbitartrat nur etwa $\frac{1}{8}$ so löslich ist wie das entsprechende Cäsium-

¹ BUNSEN, *Zeitschr. analyt. Chem.* 1 (1862), 137; *Pogg. Ann.* 119 (1862), 1.

² JOHNSON und ALLEN, *Am. Journ. Sc. Arts* [2] 35, 94.

³ GODEFFROY, *Ann. Chem.* 181 (1876), 176.

salz, so blieb beim fraktionierten Kristallisieren des Gemisches die Mutterlauge schliesslich fast frei von Rubidium. Ein Teil des so erhaltenen Salzes wurde mit so viel Platinchlorwasserstoffsäure gefällt, dass alles Metall ausfiel, und das gefällte Cäsiumchlorplatinat wurde gewaschen und im Wasserstoffstrome reduziert.

Zur Feststellung des Atomgewichtes wurden in dem in der beschriebenen Weise hergestellten Chlorid vier Chlorbestimmungen ausgeführt. Zur Fällung verwendeten JOHNSON und ALLEN Silbernitrat und das Silberchlorid sammelten sie auf einem Papierfilter. Ihr höchster Wert war 133.15, ihr niedrigster 132.89; im Mittel fanden sie das Atomgewicht 133.04, wenn die Resultate auf $O=16.000$ bezogen und die Wägungen auf den leeren Raum reduziert werden.

Wenige Monate nach dem Erscheinen von JOHNSON und ALLENS Mitteilung, veröffentlichte BUNSEN die Ergebnisse seiner zweiten Untersuchung. Seine Reinigungsmethode war jetzt dem Verfahren der anderen Chemiker nicht unähnlich und der Hauptunterschied bestand darin, dass das Chlorplatinat mehrfach umkristallisiert und alle aufeinanderfolgenden Produkte analysiert wurden. Auch die Analysenmethode war der von JOHNSON und ALLEN benutzten ähnlich. Die drei Endzahlen waren 132.949, 133.04, 132.98, im Mittel 132.99.

Im Jahre 1865 zeigte REDTENBACHER,¹ dass zwischen der Löslichkeit der Cäsium- und Rubidiumalaune ein gröfserer Unterschied besteht, als zwischen den Löslichkeiten der entsprechenden Chlorplatinat, und dass daher diese Metalle mit Hilfe der ersteren Salze leichter zu trennen sein müfsten, als durch die letzteren. GODEFFROY benutzte diese Tatsache bei der Darstellung des reinen Cäsiumchlorids. Als er ganz rubidiumfreien Cäsiumalaun dargestellt hatte, löste er denselben in heifsem Wasser und fällte das Aluminium durch Ammoniak. Nach dem Filtrieren wurde die Lösung in einer Platinschale trocken gedampft und bis zur Vertreibung des Ammonsulfats erhitzt. Der Rückstand wurde dann in Wasser gelöst und zur Entfernung der Schwefelsäure mit Baryumchlorid versetzt. Nach dem Abfiltrieren des Baryumsulfats wurde die Lösung wiederholt mit Ammoniak und Ammonkarbonat behandelt, um die letzten Spuren von Aluminium und Baryum zu entfernen. Das auf diese Weise erhaltene Cäsiumchlorid schmolz GODEFFROY in einer Platinschale, um jede etwa noch vorhandene Spur von Ammoniumsalzen

¹ REDTENBACHER, *Wiener Akad. Anzeiger f.* 1865, 39.

fortzuschaffen. Beim Lösen der geschmolzenen Masse in Wasser zeigte sich, daß die Lösung alkalisch reagierte, aber die beim Verdampfen abgesetzten Kristalle waren nicht hygroskopisch. GODEFFROY bestimmte das Chlor in diesem Salz als Chlorsilber in der üblichen Weise und erhielt vier Werte, die zwischen 132.50 und 132.71 lagen; der Mittelwert war 132.57.

Diese niedrige Zahl ist wahrscheinlich auf die Beimengung von Natriumsalzen zurückzuführen, die den Utensilien entstammten, welche bei der komplizierten Behandlung des Materiales verwendet wurden. Das von den früheren Untersuchern benutzte Salz war zweifellos viel reiner; ihre Fehler waren in der Analyse begründet und lagen in der entgegengesetzten Richtung. Sowohl ein Chlorverlust des Cäsiumchlorids während des Glühens wie auch die durch das Waschwasser bewirkte Lösung von Silberchlorid bewirken eine Vergrößerung des scheinbaren Atomgewichtes. Man konnte deswegen vermuten, daß das Atomgewicht des Cäsiums zwischen 133.0 und 132.6 läge, und zwar wahrscheinlich dem ersteren Werte näher als dem letzteren. Der von CLARKE und anderen gewöhnlich gewählte Wert 132.9 steht mit dieser Schlusfolgerung in Übereinstimmung und die vorliegende Untersuchung zeigt, daß er überraschend genau ist.

3. Die Analyse von Cäsiumchlorid.

a) Die Darstellung der Materialien.

Cäsiumchlorid ist ein farbloses Salz, das in wasserfreien Würfeln kristallisiert, die in Wasser sehr löslich sind. Der Wasserdampfdruck der gesättigten Lösung ist etwas größer als der der amerikanischen mit Dampf geheizten Laboratorien im Durchschnitt, so daß die Kristalle nur an feuchten Tagen zerfließlich sind. Die Tatsache, daß man in Deutschland das Salz als zerfließlich bezeichnet, ist offenbar darauf zurückzuführen, daß dort größere Feuchtigkeit vorherrschend ist. Bei Zusatz von Alkohol zu der Lösung des Salzes wird ein großer Teil desselben ausgefällt; und da es auch wenig Neigung zur Bildung eines sauren Chlorids in Lösung besitzt, so schlägt auch Chlorwasserstoffsäure dasselbe nieder. Cäsiumchlorid schmilzt bei etwa 600° zu einer durchsichtigen farblosen Flüssigkeit, wobei eine Spur seines Chlorgehaltes fortgeht, wenn Feuchtigkeit — aber keine Salzsäure — vorhanden ist.

Andererseits zeigt das Salz nach dem Schmelzen in völlig trockener Luft keine Spur von Alkalität, besonders wenn es aus salzsaurer Lösung auskristallisiert ist. In diesem Falle muß in allen mikroskopischen Wassereinschlüssen auch Säure vorhanden sein, und diese verhindert die geringe Hydrolyse beim Schmelzen. Die Eigenschaften des Salzes machen es also in hervorragender Weise für eine genaue Bestimmung geeignet.

WELLS¹ hat gezeigt, daß das Cäsium vom Rubidium und den anderen Alkalimetallen auf Grund des Löslichkeitsunterschiedes ihrer Trihalogensalze getrennt werden kann. Von diesen Verbindungen bietet das Dichlorojodid (CsCl_2J) besondere Vorteile, denn es ist nicht nur 8—10mal weniger löslich als das entsprechende Rubidiumsalz, sondern es kristallisiert auch unterhalb 70° in rhomboedrischen Formen, während die anderen Metalle nur orthorhombische Formen zu liefern vermögen. Hält man also die Temperatur unterhalb des angegebenen Punktes, so erhält man Cäsiumsalzkristalle, die wegen der günstigen Heteromorphie zum Einschließen von Rubidium wenig geneigt sind.

Das Umkristallisieren kann sehr leicht ohne erhebliche Zersetzung durch Abkühlen aus mäßig verdünnter Salzsäure (spezifisches Gewicht 1.06) erfolgen. Die Kristalle müssen dann zuerst bei Zimmertemperatur getrocknet werden; wenn sie jedoch fast trocken sind, so kann man sie auf etwa $75\text{--}80^\circ$ erhitzen, ohne daß Zersetzung in größerem Umfange stattfindet. Um die Wirksamkeit dieser Methode zu prüfen, arbeiteten wir mit einem Gemisch von 150 g der Chloride von Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium. Wir erhielten hieraus nach sechs Kristallisationen als Dichlorojodid ungefähr 8 g Cäsiumchlorid, das sich bei der spektroskopischen Prüfung frei von allen anderen Metallen erwies, während in den geringen letzten Mutterlaugen nur Spuren von Cäsium zurückblieben. Der größere Teil des bei dieser Untersuchung verwendeten Cäsiums war in der beschriebenen Weise von Professor WELLS bereitet worden.² Um zu prüfen, ob es von Rubidium frei wäre, brachten wir die Mutterlauge einer Kristallisation durch systematisches Kristallisieren auf eine sehr geringe Menge und prüften sie schließlich spektroskopisch. Es konnte nicht die geringste Spur

¹ WELLS, *Am. Sc.* [3] **43** (1901), 17; *Chem. News* **84** (4. Okt. 1901), 2184.

² Dies Material war aus Pollucit von Mt. Mica, Paris, Maine gewonnen worden.

von Rubidium entdeckt werden. Im ganzen wurden an etwa einem Kilogramm des Salzes vier aufeinanderfolgende Kristallisationen als Dichlorojodid vorgenommen, wobei die Kristalle jederzeit gut gewaschen wurden. Von den Mutterlaugen wurde nichts mehr verwendet. Das Produkt — im Gewicht von 280 g — erhielten wir in diesem Zustande von Professor WELLS und unsere Versuche zeigten, daß es einen bemerkenswerten Reinheitsgrad erreicht hatte.

Um aus diesem reinen Cäsiumdichlorojodid das normale Chlorid zu erhalten, wurde das erstere in einen Porzellantiegel gebracht und in einem elektrischen Ofen auf 90—100° erhitzt; diese Temperatur liegt weit unterhalb des Schmelzpunktes des Salzes (ca. 240° C.). Jod und überschüssiges Chlor gingen langsam fort und zurück blieb das Chlorid in schön weißem und porösem Zustande.

Um jegliche Spur von Jod zu entfernen, die möglicherweise zurückgeblieben sein möchte, könnte man das Salz in sehr wenig warmen Wasser lösen und mit reinem Alkohol wieder ausfällen. Eine bessere Methode schien es jedoch zu sein, das Salz durch Sättigen seiner Lösung mit Chlorwasserstoffsäure wieder zu fällen. Zu diesem Zwecke wurde das Salz in eine Platinschale gebracht und in einer möglichst geringen Wassermenge in der Wärme gelöst; hierauf wurde Chlorwasserstoffgas aus reiner siedender konzentrierter wässriger Salzsäure mittels eines Platinrohres in die Lösung geleitet. Wir ließen dann das Gemisch abkühlen und gossen die Mutterlauge in eine andere Platinschale; den Niederschlag wuschen wir mit wenig reiner konzentrierter Salzsäure. Dieses Salz wurde wieder in Wasser gelöst, ebenso wie vorher gefällt und gewaschen und sodann zum Teil durch Absaugen in einem Platinfiltriertiegel getrocknet; nach weiterem Trocknen war das Material gebrauchsfähig. Die auf diese Weise gewonnene Probe wurde als Nr. 1 bezeichnet. Wie sich weiterhin ergibt, wurde das Atomgewicht des Cäsiums in diesem Präparate zu 132.886 bestimmt.

Ein zweites Präparat stellten wir aus den Mutterlaugen des ersten durch weiteres Eindampfen in Platingefäßen und Ausfällen in der beschriebenen Weise mit Chlorwasserstoffgas her; wir wuschen und trockneten diese Probe II, in der das Atomgewicht zu 132.883 bestimmt wurde. Sie war der Probe I sehr ähnlich und ist mit dieser unten zusammengestellt.

Die Temperatur einer überschüssigen Salzsäure enthaltenden Cäsiumchloridlösung in Berührung mit Platin darf nicht über 60 bis 70° steigen, weil sonst das Platin angegriffen und etwas Cäsium-

chloroplatinat ausgefällt wird; dieser Umstand verursacht viele Unbequemlichkeiten.

Er ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß noch eine geringe Menge von unzersetztem Dichlorojodid vorhanden ist. Der sorgfältige Analytiker weiß wohl, daß das Platin, welches er benutzen muß, durchaus nicht so unangreifbar ist, wie er wünscht. Diese Tatsache zeigte sich mehr als einmal bei der vorliegenden Untersuchung und es scheint deswegen nicht unmöglich zu sein, daß Probe I und II aus dieser Quelle Spuren von Platin enthielten, welche das gefundene Atomgewicht wohl etwas erhöht haben mögen.

Ein drittes Cäsiumchloridpräparat wurde aus einem etwas unreinen Cäsiumalaun hergestellt. Zuerst entfernten wir die Schwefelsäure mit Baryumchlorid; das Dichlorojodid erhielten wir aus dem Filtrat durch Zusatz eines Überschusses von Königswasser und darauffolgenden Zusatz von Jod in etwas größerer als der berechneten Menge. Beim Abkühlen schied sich das Trihaloidsalz in schönen rhomboedrischen Kristallen ab. Das verwendete Jod war sorgfältig resublimiert worden. Das Dichlorojodid kristallisierten wir acht mal um; schon nach dem dritten Male liefs sich durch das Spektroskop keine Spur von Rubidium mehr nachweisen, obwohl der ursprüngliche Alaun diese Verunreinigung in größerer Menge enthalten hatte. Das normale Cäsiumchlorid erhielten wir, indem wir das Dichlorojodid im elektrischen Ofen auf 95° erhitzen und zwar wesentlich längere Zeit als früher, bis jede Spur von Jod verschwunden war. Es wurde sehr sorgfältig vermieden, daß die Cäsiumchloridlösung beim Ausfällen des Salzes im Platingefäß sich erwärmte. Das aus dieser Probe erhaltene Atomgewicht war 132.873. — In den letzten Mutterlaugen wurde spektroskopisch eine Spur von Thallium gefunden.¹

Bei dem resultatlosen Suchen nach einem dem Cäsium ähnlichen, schwereren Metall wurde eine vierte Materialprobe bereitet. Da die Unlöslichkeit der Dichlorojodide mit dem Atomgewicht der Basis zuzunehmen scheint, so würde sich das unbekannte Element wahrscheinlich in der letzten Kristallfraktion finden. Der aussichtsvollste Weg, die Spuren eines solchen Elementes zu konzentrieren,

¹ Dieses stimmt überein mit einer Erfahrung, die uns Prof. WELLS freundlichst privatim mitteilte. Es ist nicht unmöglich, daß das Thallium tatsächlich das Wiederauftreten der Charakteristika der Alkalien im periodischen System repräsentiert; daß diese Charakteristika aber modifiziert werden durch überwiegende Eigenschaften, die den anderen Gruppen angehören.

würde also darin bestehen, daß eine große Quantität des Cäsiumdichlorojodids so lange umkristallisiert wird, bis eine geringe Substanzmenge zurückbleibt.

Ein solcher Prozeß wurde ausgeführt, wobei wir von 150 g des Chlorojodids ausgingen, das bei der ersten Analyse benutzt wurde. Das Material wurde durch 25maliges Kristallisieren systematisch fraktioniert, und nur 1 g Substanz blieb hierbei zurück. Aus diesem wurde das normale Chlorid hergestellt, dessen Spektrum wir sorgfältig prüften. Es konnte keine Abweichung gefunden werden zwischen diesem Spektrum und dem irgend einer der vorhergehenden Proben oder der letzten Mutterlauge. Die letzten vier Kristallansätze, die das Mittel von 23 Kristallisationen darstellten, wurden nun vereinigt, es ergab sich eine für mehrere Analysen hinreichende Menge Cäsiumchlorid. Der aus dieser vierten Probe sich ergebende Wert des Atomgewichtes betrug 132.878, was ungefähr das Mittel der früheren Werte ist.

Das Resultat ist in Übereinstimmung mit dem spektroskopischen Befund, der zeigt, daß die Reinheit des Cäsiums durch das Umkristallisieren in keiner Weise beeinflusst worden ist. Hieraus ist zu schließen, daß auch die wirksamsten uns zur Zeit bekannten Mittel nicht im stande sind, aus diesem Material ein unbekanntes Element zu isolieren; und weiterhin, daß das Vorkommen eines solchen Elementes in dem ursprünglichen Mineral unwahrscheinlich ist. WELLS ist unabhängig zu denselben Schlüssen gekommen. — Nachdem wir hinreichende Erfahrungen über die Technik aller Teile des Verfahrens gesammelt hatten, schien es uns nunmehr ratsam, eine Bestimmungsreihe auszuführen, bei der an jedem Punkte der höchst mögliche Grad von Genauigkeit erreicht werden sollte.

Zu diesem Zwecke wurde eine fünfte Probe von Cäsiumchlorid aus dem bereits reinen Chlorojodid von WELLS dargestellt. Die Bereitungsweise war mit der früher benutzten identisch, nur wurde bei jeder Operation größere Sorgfalt angewendet und zum Vertreiben des Jods und des überschüssigen Chlors wurde das Salz 2—3 Tage im elektrischen Ofen erhitzt, nachdem alle sichtbaren Spuren von Jod verschwunden waren.

Bei dieser Behandlung bleibt ein Salz zurück, das beim Auflösen in sehr wenig Wasser eine völlig farblose Lösung gibt. Selbst die nach dem Ausfällen des Salzes mit Chlorwasserstoffsäure verbleibende Mutterlauge zeigte keine Spur von Gelbfärbung durch Platin oder Jod. Das Salz wurde zweimal nacheinander mit Salz-

säuregas gefällt und der Niederschlag jedesmal mit konzentrierter wässeriger Salzsäure gewaschen. Die Analyse dieser letzten Probe, die mit allen bekannten Vorsichtsmafsregeln ausgeführt wurde, gab nichtsdestoweniger als Resultat 132.877, was im wesentlichen mit dem letzten Wert übereinstimmt.

Silber. Da sowohl das Verhältnis von Silber zu Cäsiumchlorid wie auch das Verhältnis von Silberchlorid zu Cäsiumchlorid festzustellen war, so mußte die Reinheit des Silbers über jeden Zweifel erhaben sein. Die Methode zur Darstellung des reinen Metalles war dem früher in diesem Laboratorium benutzten Verfahren so ähnlich, dafs nähere Mitteilungen kaum erforderlich sind. Es ist zweckmäfsig, während der elektrolytischen Reinigung die Anode in ein ausgewaschenes Filter einzuhüllen, da sich dann der „Anodenstaub“ nicht dem reinen Silber beimengen und dasselbe verunreinigen kann. Die glänzenden Kristalle wurden sorgfältig gewaschen, vor dem Gebläse auf Zuckerkohle geschmolzen und die Masse in der Reduktionsflamme abgekühlt. Die geschmolzene Kugel war klar und frei von Häutchen; nach dem Erkalten zeigten sich keine Spuren einer Sauerstoffabsorption. Der Regulus wurde mit reinem Wasser und Sand gescheuert und mit einem sauberen Stahlmeißel in kleine Stücke zerschlagen. Diese behandelten wir sodann kurze Zeit mit verdünnter Salpetersäure und wuschen sie mit Ammoniakwasser, um alle Spuren von Eisen zu entfernen. Um schädliche Gase fernzuhalten, wurden sie unter destilliertem Wasser in einer kleinen Flasche aufbewahrt. Dieses Silber wurde bei allen Analysen, ausgenommen Nr. 11, 12, 13, 23, 24 und 25, verwendet. Für diese wurde das Silber im Vakuum im Kalkschiffchen geschmolzen.¹

Die verwendete Salz- und Salpetersäure war sorgfältig destilliert worden, wobei die ersten und letzten Anteile verworfen wurden. Die Salpetersäure gab natürlich — nach hinreichender Verdünnung — mit überschüssigem Silbernitrat keine Spur Opalescenz. Das Phosphorpentoxyd wurde im oxydierenden Medium umsublimiert. Das benutzte Wasser destillierten wir wiederholt, zuerst mit Kalipermananganat, sodann mit wenig saurem Kaliumsulfat. Bei der letzten Destillation wurde ein Kondensationsrohr aus reinem Zinn benutzt,

¹ Weitere Angaben über Darstellung von Silber und Reinheit derselben finden sich in *Proc. Am. Acad.* 29 (1893), 64; 32 (1896), 62; 33 (1897), 121 u. s. w.; *Z. anorg. Chem.* 6 (1893), 98; 13 (1896), 90; 16 (1897), 371.

² *Proc. Am. Acad.* 29 (1893), 74; *Z. anorg. Chem.* 6 (1893), 108.

das auf einen Jenaer Kolben aufgesetzt war. Das Wasser wurde in Jenaer Flaschen aufbewahrt und möglichst bald nach der Destillation verbraucht. Teile davon wurden immer mit dem Nephelometer¹ auf Chlor geprüft.

b) Analysenmethode.

Nachdem wir reines Material dargestellt hatten, war es erforderlich, das Chlorid von allen Feuchtigkeitsspuren zu befreien, ohne dabei Chlor zu verlieren.

Wir fanden bald, daß dies gelingt, wenn die Substanz im Stickstoffstrom geschmolzen und in einer Atmosphäre von trockener Luft eingefüllt wird. Für diesen Zweck ist der in diesem Laboratorium mit Vorteil zu Atomgewichtsbestimmungen benutzte „Füllapparat“ geeignet, der zuerst für die Darstellung und Wägung von

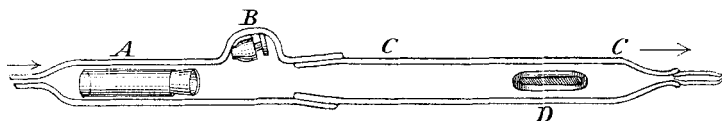


Fig. 1. Füllapparat im Horizontalschnitt.

A Wägegläschen. B Stopfen des Gläschens. C C Hartglasrohr. D Platinschiffchen mit geschmolzenem Cäsiumchlorid.

reinem Magnesiumchlorid vorgeschlagen worden war.² Diese Vorrichtung ermöglicht es, die Substanz im Schiffchen in einer Hartglas- oder Porzellanröhre im trockenen Stickstoff zu erhitzen, und sodann das Schiffchen in ein mit trockener Luft gefülltes Wägegläschen überzuführen, ohne daß es einen Augenblick der Atmosphäre ausgesetzt ist. Das Platinschiffchen, das bei anderen Untersuchungen von dem oberflächlichen Eisen befreit worden war, wurde verschiedentlich mit Salpetersäure und sodann mit Salzsäure ausgekocht. Nachher wurde es mit reinem rundkörnigem Sand behandelt, gewaschen, geglüht und in seinem Wägegläschen abgekühlt. Als Tara wurde ein zweites Wägegläschen mit einer passenden Metallmenge, von gleichem Gewicht und Volumen wie das erste benutzt. Das Platinschiffchen wurde sodann mit dem Gläschen gewogen, und zwar durch Substitution, wobei alle Vorsichtsmafsregeln angewandt wurden,

¹ RICHARDS, *Proc. Am. Acad.* **30** (1894), 385; *Z. anorg. Chem.* **8** (1894), 209.

² RICHARDS und PARKER, *Proc. Am. Acad.* **32** (1896), 55; *Z. anorg. Chem.* **13** (1896), 81.

die sich bei den neueren Untersuchungen hier im Laboratorium als erforderlich erwiesen hatten.¹ Das Gewicht von Rohr und Schiffchen änderte sich kaum während der ganzen Versuchsreihe und während eines einzelnen Versuches konnte keine merkliche Veränderung im Gewicht festgestellt werden.

Das Schiffchen wurde nunmehr mit Cäsiumchlorid gefüllt und in der Stellung, wie die Figur zeigt, in den Trockenapparat gebracht. Die Figur stellt den Füllapparat dar, jedoch ohne die komplizierten Vorrichtungen zum Trocknen von Luft und Stickstoff. Das zum Platinschiffchen gehörende Wägegläschen wird ganz links in das Rohr *A* gelegt, während der Stopfen desselben in einer Ausbuchtung *B* liegt; sodann wird reiner, sorgfältig durch Phosphorperoxyd gereinigter Stickstoff durch den Apparat geleitet. Nach etwa $\frac{3}{4}$ Stunden wird das Schiffchen langsam erwärmt und zwar durch einen mit Fischschwanzaufsatz versehenen Bunsenbrenner, so daß die Erhitzung gleichförmig auf der ganzen Länge erfolgt. Das Cäsiumchlorid schmolz bald und wurde so lange in ruhigem Fluß erhalten, bis jede Spur von Feuchtigkeit mit ziemlicher Sicherheit ausgetrieben war. Sodann wurde die Temperatur langsam erniedrigt und schließlich liefs man das Schiffchen auf Zimmertemperatur erkalten. War dies geschehen, so schickten wir durch Öffnen eines Hahnes einen durch Phosphorperoxyd getrockneten Luftstrom durch den Apparat, der etwa in einer Stunde den gesamten Stickstoff austrieb. Noch während des Durchgehens von Luft wurde von rechts ein Glasstab eingeführt, mit dem das Schiffchen in das Wägeglas hineingestossen wurde. Sodann brachten wir den Stopfen in das Rohr und setzten ihn mit dem Glasstab fest in den Hals des Wägeglases ein. Nach dem Entfernen des Rohres *A* wurde das letztere mit einem Draht- haken herausgezogen und mit einer Zange in den Exsikkator gebracht. Nach einiger Zeit wurde Rohr, Schiffchen und Substanz wie vorher gewogen.

Da Silberchlorid in silber- oder chlorhaltigen Lösungen wesentlich unlöslich ist, so wurde das Chlor in diesem reinen trockenen Cäsiumchlorid mit einem Überschufs von Silbernitrat gefällt. Da es jedoch erwünscht war, auch das Gewicht des zur Fällung erforderlichen Silbers zu kennen, so wurde das Silbernitrat aus einer sorgfältig gewogenen Probe reinen Silbers hergestellt und der Über-

¹ RICHARDS, *Proc. Am. Acad.* 26 (1891), 240; 28 (1893), 1; 29, 55; 30, 369; *Z. anorg. Chem.* 1 (1892), 150; 6 (1893), 441 u. s. w.

schuß derselben im Filtrat gleichfalls als Chlorid bestimmt. Es ist nicht erforderlich, nochmals die vielen Vorsichtsmafsregeln zu beschreiben, die erforderlich sind, um die Auflösung, das Mischen und die Filtration dieser Materialien in wirklich quantitativer Weise auszuführen; so sind in früheren Mitteilungen aus diesem Laboratorium bereits mit allen Details enthalten. Es wurde dafür Sorge getragen, daß im chemisch unwirksamen Licht gearbeitet wurde, daß die oft durch den Goochtiiegel durchlaufenden Asbestteilchen gesammelt wurden und daß die Spuren von Wasser, die Silberchlorid auch noch bei 150° zurückhält, entweichen konnten; auch auf alle anderen kleinen Fehlerquellen wurde geachtet. Die größte Schwierigkeit liegt in den beiden folgenden widerstreitenden Eigenschaften des Silberchlorids, nämlich 1. seiner Löslichkeit und 2. seiner Tendenz zur Absorption von Silbernitrat. Wenn es mit sehr verdünnter Silbernitratlösung ausgewaschen wird, so geht es nicht in Lösung, aber es hält etwas von dem Silbernitrat zurück; wird es andererseits wiederholt mit reinem Wasser geschüttelt, so bleibt keine Verunreinigung zurück, aber es löst sich eine merkliche Menge des Chlorids auf. Bei den Analysen 1—10 und 14—22 wurde der Hauptniederschlag sorgfältig ausgewaschen durch Schütteln mit einer Lösung, die Silberionen in bekannter sehr geringer Menge enthielt, und die zurückbleibende Flüssigkeit, die den Goochtiiegel befeuchtete, wurde mit einigen Kubikzentimetern reinen Wassers verdrängt. Hierdurch wird jeder Fehler auf ein Minimum reduziert, so daß sich die in entgegengesetzter Richtung liegenden Wirkungen fast ausgleichen; jedoch ist das so erhaltene geschmolzene Silberchlorid nicht völlig weiß und perlig. Wir wendeten deswegen bei den endgültigen Bestimmungen (11—13 und 23—25) ein sicheres jedoch umständlicheres Verfahren an. Nachdem der Niederschlag im Erlenmeyerkolben mit Glasstopfen mit mehreren Portionen Waschwasser, die eine bekannte Menge Silbernitrat enthielten, gut durchgeschüttelt und mit 50 ccm reinen Wasser ausgewaschen war, wurde er nochmals mit fünf Portionen Wasser (im ganzen mit 500 ccm) ohne Silbernitrat geschüttelt. Hierdurch wurde alles absorbierte Silbernitrat entfernt. Die Waschwässer wurden getrennt aufgefangen und ihr Gehalt an gelöstem Chlorsilber mit Hilfe des Nephelometers bestimmt; diese Korrektion fügten wir der gefundenen Menge Silbernitrat bei. Das so gewaschene Silbernitrat schmilzt zu einer prachtvoll durchsichtigen, perlig-weißen Masse.

Die bei dieser Untersuchung verwendete Wage ist dieselbe, die

bereits zu mehreren anderen Atomgewichtsbestimmungen gedient hat.¹ Sie ist kurzarmig und bei höchster vorkommender Belastung für $\frac{1}{50}$ mg empfindlich. Die Gewichte sind aus goldplattiertem Messing angefertigt. Sie wurden nach der von einem von uns² vorgeschlagenen Methode sorgfältig geacht und für keinen anderen Zweck verwendet.

Alle Wägungen wurden auf den leeren Raum reduziert. Zu diesem Zwecke bestimmten wir das spezifische Gewicht des Cäsiumchlorids. 1.0436 und 0.8877 g des Salzes verdrängten 0.2313 und 0.1965 g Benzol bei 20°. Das spezifische Gewicht des Benzols, bezogen auf Wasser bei 4°, war 0.880, so daß sich für Cäsiumchlorid aus den zwei Werten das spezifische Gewicht 3.970 und 3.975 berechnet. Das Mittel 3.972 stimmt hinreichend gut mit SETTERBERGS Wert 3.992 überein.³ Für jedes Gramm Cäsiumchlorid, in Luft gewogen, wurden 0.00016 g zur Korrektion des abgelesenen Gewichtes hinzugefügt.

Vergleich von Cäsiumchlorid mit Silberchlorid.

Ag = 107.930; Cl = 35.455.

Nr. der Analyse	Probe von CsCl	Gewicht des CsCl im Vakuum	Gewicht des AgCl im Vakuum	Verhältnis AgCl : CsCl = 100.000 : x	Atomgewicht des Cäsiums
1	I	3.83054	3.26240	117.415	132.901
2	I	3.95120	3.36532	117.409	132.892
3	I	2.27237	1.93555	117.402	132.882
4	II	3.02935	2.58003	117.415	132.901
5	II	3.19774	2.72382	117.399	132.878
Mittel: (a) 117.408					132.891
6	III	2.35068	2.00253	117.336	132.858
7	III	2.06245	1.75678	117.399	132.878
8	III	2.56372	2.18358	117.409	132.892
Mittel: (b) 117.398					132.876
9	IV	2.01881	1.71972	117.392	132.868
10	IV	1.77391	1.51093	117.405	132.886
Mittel: (c) 117.399					132.877
11	V	3.08160	2.62484	117.401	132.881
12	V	3.13117	2.66720	117.395	132.872
13	V	5.06656	4.31570	117.398	132.876
Mittel: (d) 117.398					132.876

¹ RICHARDS, *Proc. Am. Acad.* **26** (1891), 242; *Z. anorg. Chem.* **1** (1892), 152.

² RICHARDS, *Journ. Am. Chem. Soc.* **22**, 144; *Z. phys. Chem.* **33** (1900), 605.

³ *Oefvers. Stockh. Acad. Forh.* **39** VI (1882), 23.

Vergleich von Cäsiumchlorid und Silber.

Ag = 107.930; Cl = 35.455.

Nr. des Analyse	Probe des CsCl	Gewicht des CsCl im Vakuum	Gewicht des Silbers im Vakuum	Verhältnis Ag : CsCl = 100.000 : x	Atomgewicht des Cäsiums
14	I	3.83054	2.45600	155.967	132.880
15	I	3.95120	2.53351	155.958	132.871
16	I	2.27237	1.45686	155.977	132.891
17	II	3.02935	1.94244	155.956	132.868
18	II	3.19774	2.05023	155.970	132.883
Mittel: (e) 155.966					132.878
19	III	2.35068	1.50720	155.963	132.876
20	III	2.06245	1.32251	155.950	132.862
Mittel: (f) 155.957					132.869
21	IV	2.01881	1.29434	155.972	132.886
22	IV	1.77391	1.13743	155.958	132.871
Mittel: (g) 155.965					132.878
23	V	3.08160	1.97590	155.959	132.872
24	V	3.13117	2.00760	155.966	132.879
25	V	5.06656	3.24850	155.966	132.879
Mittel: (h) 155.964					132.877

c. Resultate der Analyse von Cäsiumchlorid.

Aus den acht Mittelwerten ergibt sich der folgende Durchschnitt:

Aus (a) Analysen	1—5	. . .	132.891
„ (b) „	6—8	. . .	132.876
„ (c) „	9—10	. . .	132.877
„ (d) „	11—13	. . .	132.876
„ (e) „	14—18	. . .	132.878
„ (f) „	19—20	. . .	132.869
„ (g) „	21—22	. . .	132.878
„ (h) „	23—25	. . .	132.877

Mittelwert: 132.878

Der „wahrscheinliche Fehler“ dieses Resultates ist nach der Methode der kleinsten Quadrate ungefähr 0.001, wenn jeder Durchschnitt als einzelne Bestimmung genommen wird. Natürlich aber gibt dieser wahrscheinliche Fehler keinen Aufschluß über das etwaige Vorhandensein eines konstanten Fehlers. Genauigkeit der Arbeit

und Reinheit des Silbers lassen sich besser prüfen durch Vergleich des angewandten Silbergewichtes mit dem erhaltenen Gewicht an Chlorsilber; so gaben 22.93252 g Silber 30.46482 g Silberchlorid, was einem Verhältnis 75.275 : 100.00 entspricht, während Stas das Verhältnis 75.276 : 100.00 fand. Diese Übereinstimmung ist so genau, wie man nur erwarten kann; sie zeigt, daß wägbare Mengen von Jod in den Präparaten nicht geblieben waren.

Die Mittelwerte d und h stellen die Resultate der sorgfältigsten Bestimmungen dar; die sechs darin enthaltenen Versuche führen zu dem Durchschnittswert 132.877 (± 0.0007). Dies scheint der sicherste Atomgewichtswert für Cäsium aus der Analyse des Cäsiumchlorids zu sein.

4. Die Analyse von Kaliumchlorid.

Als weitere Probe auf die Reinheit der Materialien und die Genauigkeit der Methode sollten nun einige ähnliche Bestimmungen des Atomgewichtes von Kalium ausgeführt werden. Dies schien sich der Mühe zu verlohnen. Da das Atomgewicht des Kaliums aus den genauen Bestimmungen von Stas gut bekannt ist, so konnte die vorliegende Arbeit weit weniger Neues bieten als die vorhergehende Untersuchung.

Reines Kaliumchlorid wurde in der folgenden Weise hergestellt. „Chemisch reines“ Kaliumchlorid wurde in Wasser gelöst und mit einer sorgfältig hergestellten Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure versetzt. Das Kaliumchlorplatinat wuschen wir gut aus und reduzierten es durch Erhitzen. Das Kaliumchlorid lösten wir in heißem Wasser in einem Platingefäß und ließen die Lösung eine Zeitlang stehen, damit sich etwa nicht reduziertes Chlorplatinat abscheiden konnte. Die Lösung wurde dann eingedampft und das Kaliumchlorid wiederholt mit Chlorwasserstoffgas gefällt. Eine bessere Methode zur Entfernung der letzten Spuren von Chlorplatinat konnte nicht gefunden werden; denn da dieses Salz ein anderes Anion gibt, so ist es in starker Salzsäure noch löslicher als in Wasser, während Chlorkalium in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure fast unlöslich ist. Die Fällungen wurden noch längere Zeit wiederholt, als bereits die letzten Spuren von Platin verschwunden waren; die letzten schneeweißen Kristalle wurden mit wenig Wasser gewaschen und sorgfältig im Exsikkator über Kali getrocknet.

Vergleich von Kaliumchlorid und Silberchlorid.

$$\text{Ag} = 107.930; \text{Cl} = 35.455.$$

Nr. der Analyse	Gewicht von KCl im Vakuum	Gewicht von AgCl im Vakuum	Verhältnis AgCl : KCl = 100.000 : x	Atomgewicht des Kaliums
1	2.50019	4.80600	52.022	39.137
2	2.50391	4.81325	52.021	39.136
Mittel: 52.022				39.137

Vergleich von Kaliumchlorid mit Silber.

Nr. des Analyse	Gewicht des KCl im Vakuum	Gewicht des Ag im Vakuum	Verhältnis Ag : KCl = 100.000 : x	Atomgewicht des Kaliums
1	2.50019	3.61747	69.114	39.140
2	2.50391	3.62283	69.115	39.141
Mittel: 69.115				39.141
Mittelwert von Reihe I und II:				39.139

Die Analysenmethode war genau dieselbe, wie bei den früheren Analysen des Cäsiumchlorids; es wurde auch dasselbe Silbermaterial verwendet. Der einzige bemerkenswerte Unterschied lag darin, daß bei der höchsten in dem Hartglasrohr während des Trocknens erreichbaren Temperatur das Kaliumsalz nicht schmolz; es war jedoch fein gepulvert und wurde längere Zeit auf etwa 700° erhitzt, so daß nach Möglichkeit alle Spuren von Feuchtigkeit und Salzsäure vertrieben sein mußten. Da überdies die Mutterlauge dem Gewichte nach fast ebensoviel Chlor enthielt, wie das Kaliumchlorid, so würde ein geringer Einschluss von Mutterlauge das Resultat nur wenig beeinflussen.

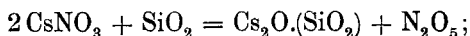
Die Werte für das Kaliumchlorid sind in der vorstehenden Tabelle zusammengestellt. Der Mittelwert 39.139 ist in guter Übereinstimmung mit dem von STAS erhaltenen, dessen spätere Versuche mit dem Chlorid zu Zahlen zwischen 39.142 und 39.15 führten.

Es wird somit durch diese Bestimmungen die Zuverlässigkeit der Versuche mit Cäsiumchlorid erhöht.

5. Die quantitative Zersetzung von Nitraten.

Wenn sich ein Verfahren auffinden ließe, bei dem ein anderer Apparat und eine andere Salzreihe zur Verwendung kämen, so würde ein konstanter Fehler, der sich in die vorher beschriebene Methode eingeschlichen haben könnte, wahrscheinlich nicht wieder auftreten und die neuen Resultate würden eine zuverlässige Prüfung für die Richtigkeit der durch Bestimmung des Chlors gefundenen Werte abgeben. Es wurde deswegen nach einer ganz neuen Methode gesucht, die eine durchaus abweichende Manipulation erforderte.

Es ist bekannt, daß beim Erhitzen von Siliciumdioxyd mit dem Nitrat eines Metalles wie Cäsium, das Salz nach der folgenden Gleichung zerlegt wird:



wobei das Stickstoffpentoxyd zersetzt wird und fortgeht, während Cäsiumsilikat zurückbleibt. Aus dem Gewichtsverlust einer bekannten Menge von Cäsiumnitrat mit einem Überschufs von Kieselsäure würde man also das Atomgewicht des Cäsiums berechnen können. Diese Methode, die gewöhnlich zur Bestimmung von Salpetersäure verwendet wird, ist für diesen exakten Zweck früher niemals benutzt worden.

Es war demnach eine Reihe vorläufiger Versuche erforderlich, um die Grenze der erreichbaren Genauigkeit festzustellen.

Das Siliciumdioxyd wurde aus einem sehr reinen natürlichen Sand hergestellt. Dieses Material wurde mehrere Male mit kochendem Wasser ausgewaschen und sodann mehrere Tage lang mit heißer konzentrierter Schwefelsäure digeriert. Dann wurde es wieder mit Wasser gewaschen und mit kochendem Königswasser bedeckt. So blieb es auf dem Dampfbade wenigstens eine Woche lang stehen. Nach dem Waschen und Trocknen war es schön weiß und beim Erhitzen auf hohe Temperatur im Gebläse kam es sofort zu konstantem Gewicht. Nachdem der Sand im Achatmörser sehr fein gepulvert und sodann nochmals erhitzt war, konnte er verwendet werden. — Sodann versuchten wir auch künstliche Kieselsäure aus Alkalisilikat zu verwenden; doch gaben wir diese Versuche sehr bald wieder auf wegen der großen Schwierigkeit, daraus alle Spuren von Wasser zu vertreiben. Alle unten beschriebenen Versuche sind mit reinem gepulverten Quarzsand ausgeführt.

Zunächst führten wir einen Vorversuch aus, um zu sehen, wo sich Fehler zeigen könnten und welche speziellen Vorsichtsmaßnahmen anzuwenden wären.

Ein großer Platintiegel mit einem kleinen Platinspatel wurde zur Hälfte mit Siliciumdioxid gefüllt, kurze Zeit erhitzt, im Exsikkator abgekühlt und gewogen, wobei ein zweiter Tiegel mit der gleichen Sandmenge als Tara diente. Dem Siliciumdioxid wurde hierauf etwas fein gepulvertes Kaliumnitrat zugesetzt und mit dem ersteren mit Hilfe des Platinspatels gut vermischt. Das Ganze wogen wir nochmals, um das Gewicht des Kaliumnitrats festzustellen. Sodann bereiteten wir über die Masse viel Siliciumdioxid aus, bis der Tiegel zu $\frac{3}{4}$ seines Inhaltes gefüllt war und wogen nochmals. Die obere Kieselsäureschicht soll dazu dienen, das etwa mit den entweichenden Stickoxyden fortgeführte Kaliumnitrat zurückzuhalten. Um festzustellen, ob während des Mischens Feuchtigkeit aufgenommen war oder nicht, erhitzen wir den Tiegel zwei Stunden lang im elektrischen Ofen auf etwa 150°C ., kühlen ihn im Exsikkator ab und wogen nochmals. Der Verlust bei diesem nochmaligen Trocknen betrug nie mehr als 0.00004 g. Natürlich wurde das letzte Gewicht als das wirkliche angenommen.

Das Gemisch erhitzen wir nun sehr sorgfältig in der Flamme des Bunsenbrenners; hielten zunächst einige Stunden lang die Temperatur ziemlich niedrig und steigerten sie allmählich, bis die Temperatur der Gebläseflamme erreicht war.

Der Schmelzpunkt des Kaliumnitrats liegt bei 339° , während das Cäsiumnitrat etwa bei 414° schmilzt.¹ Die volle Hitze des Bunsenbrenners mußte in jedem Falle das Silikat zur Gewichtskonstanz bringen.

Wir bemerkten bald, daß das Nitrat etwas oberhalb seines Schmelzpunktes Neigung zeigt, über den Tiegelrand zu kriechen. Der dem Platin anliegende Teil des Nitrates, der nicht völlig von Sand umgeben ist, kann sich offenbar nicht mit derselben Leichtigkeit mit der Kieselsäure verbinden, wie der übrige Teil des Salzes; hierdurch kann demnach bei hoher Temperatur ein Verlust durch Sublimation verursacht werden.

¹ Diese Temperatur stellten wir in einem kapillaren Hartglasrohr mittelst eines mit Stickstoff gefüllten Thermometers fest unter Anwendung eines Bades von Kaliumnitrat. Das Thermometer war geeicht und wurde für den herausragenden Faden korrigiert.

Diese Gefahr wurde dadurch beseitigt, daß wir einen kleinen Platintiegel mit dem Nitratdioxydgemisch in einen größeren hineinstellten, und den kleineren vollständig mit einer Schicht von Kieselsäure umgaben und bedeckten.

Wenn diese Vorrichtung langsam und vorsichtig erhitzt wird, so ist kein Anzeichen für einen Verlust durch Sublimation zu finden. An der unteren Fläche des reinen kalten Platindeckels des Tiegels zeigte sich keine Spur eines Absatzes.

Kalium- und Cäsiumsilikat scheinen bei 1000° beständig und nicht flüchtig zu sein, wenigstens so weit die vorliegenden Versuche erkennen lassen; Gewichtskonstanz wurde leicht erreicht.

Das nächste Problem war, die beste Heizquelle ausfindig zu machen. Zuerst wurde ein elektrischer Ofen, der die gewünschte Temperatur lieferte, benutzt, um eine Verunreinigung durch das Leuchtgas zu vermeiden. Wir fanden jedoch bald, daß der die Hitze erzeugende Platinwiderstand in beträchtlichem Grade sich verflüchtigte. Die Tonschicht des Ofens war bald zum Teil mit einem schwarzen Häutchen von sublimiertem Platin bedeckt und ein leerer Tiegel nahm beim einstündigen Erhitzen in dem Ofen um 0.0002 g an Gewicht zu. Eine qualitative Analyse liefs die Natur das auf reinem Porzellan niedergeschlagenen Sublimats ohne jeden Zweifel erkennen. Diese Neigung des Platins, sich unter gewissen Umständen zu verflüchtigen, ist von HALL studiert worden;¹ sie brachte in die vorliegende Untersuchung eine unwillkommene Komplikation. Offenbar kann Platin nicht mit Sicherheit als Widerstand zur Erzeugung hoher Temperaturen verwendet werden, wenn es sich um genaue Arbeiten handelt; beinahe hätten wir in die Untersuchung einen großen Fehler hineingebracht, indem wir versuchten, einen kleinen zu vermeiden. Die Temperatur des Drahtes in dem vorher erwähnten Trockenofen ist natürlich zu niedrig, um irgend eine Gefahr für die Genauigkeit herbeiführen zu können.

Wir griffen nunmehr zu einem Apparat, der bereits zu einer anderen Untersuchung in diesem Laboratorium verwendet worden war. Seine Beschaffenheit ergibt sich aus der nachstehenden Zeichnung, die der Originalabhandlung entnommen ist.²

Ein großer für diesen Zweck hergestellter Tiegel aus Berliner

¹ HALL, *Journ. Am. Chem. Soc.* 22 (1900), 8. 494.

² RICHARDS, *Proc. Am. Acad.* 33 (1898), 399; *Am. Chem. Journ.* 20 (1896), 701.

Porzellan paßt genau in den Mantel eines Ofens von feuerfestem Ton; der Platintiegel wird in den Porzellantiegel hineingestellt; er ist vor Berührung mit dem letzteren durch eine Platinspirale zwischen den beiden Tiegeln geschützt. Zum weiteren Schutze vor den Verunreinigungen der Gasflamme wird der Platintiegel mit einem kleinen Porzellandeckel bedeckt, über dem sich noch ein zweiter Deckel befindet. In zwei geglühte Asbestplatten, die oben auf dem Ofen liegen, sind kreisförmige Öffnungen geschnitten, in die der äußere Tiegel genau hineinpaßt; diese Platten dienen als

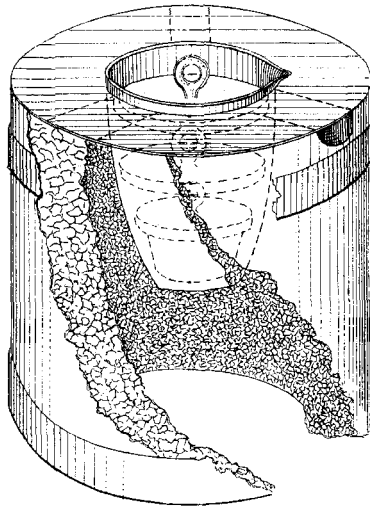


Fig. 2.

weiterer Schutz vor den Flammengasen, da diese nur durch die seitlich gezeichneten Öffnungen abziehen können. Die Asbestplatten sind in der Zeichnung nicht dargestellt. Mit Hilfe dieses Ofens kann der Tiegel beliebig lange Zeit auf eine gleichförmigen Temperatur erhitzt werden.

Um festzustellen, ob sich in diesem Ofen bei hohen Temperaturen etwas Platin vom Tiegel verflüchtigte, wurden einige Versuche angestellt. Bei einem zur Hälfte mit Kieselsäure gefüllten Tiegel wurde weder in der Bunsenflamme noch im Gebläse eine merkliche Zunahme oder Abnahme bemerkt; ein leerer Tiegel dagegen zeigte zwar keinen Gewichtsverlust in der Bunsenflamme, beim einstündigen Erhitzen im Gebläse aber hatte er um 0.00012 g abgenommen. Es waren offenbar Spuren von Platin von der Innenseite

des Gefäßes in die Luft verflüchtigt worden. Der äußere ringförmige Raum wurde offenbar mit Platindampf von dem Platindraht aus gesättigt. Da der Tiegel bei den weiterhin beschriebenen Versuchen mehr als zur Hälfte mit Kieselsäure gefüllt war, so konnte man annehmen, daß ein Platinverlust durch Verflüchtigung nicht auftritt.

Wenn die in diesem Kapitel beschriebenen Vorsichtsmaßregeln sorgfältig eingehalten werden, so treten keine weiteren Komplikationen auf und die Methode gibt leicht konstante Werte, gegen die keine Zweifel zu erheben sind.

Die hauptsächlichsten Nachteile dieser Methode liegen darin begründet, daß das Nitrat völlig wasserfrei sein muß (was im vorliegenden Falle durch gelindes Schmelzen leicht erreicht werden kann),¹ und daß weiterhin jeder etwa vorkommende Fehler bei der Berechnung in verstärktem Maße auftritt, was stets der Fall ist, wenn die zwei zur Wägung kommenden Substanzen beide entweder das Element enthalten, dessen Atomgewicht zu bestimmen ist, oder wenn sie das als Grundlage der Berechnung gewählte Element enthalten.

6. Die Analyse von Kaliumnitrat.

Als wir die Einzelheiten der Versuchsausführung beherrschten, wurden drei sorgfältige Analysen von Kaliumnitrat gemacht.

Das Salz ist für die Reinigung durch Umkristallisieren wegen seines großen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit sehr geeignet; es wurde achtmal aus Jenaer Glasgefäßen und viermal aus Platin umkristallisiert. Das so erhaltene Produkt trockneten wir sorgfältig und schmolzen es in einer Platinschale bei möglichst niedriger Temperatur, um auch die spurenweise Bildung von Nitrit zu vermeiden. Der rein weiße Stoff wurde fein gepulvert und nochmals getrocknet. HEMPEL² hat zwar gezeigt, daß ein hartes Mineral starke Abnutzung eines Achatmörser bewirkt; trotzdem kann eine weiche Substanz wie Kaliumnitrat ohne Gefahr in Achat gepulvert werden.

Es wurde stes wenigstens die fünffache Gewichtsmenge des angewendeten Nitrats an Kieselsäure zugesetzt.

¹ STAS, Untersuchungen 1867, S. 235.

² HEMPEL, *Chem. Centrbl.* 1901 II, 719.

Um die abgelesenen Gewichte auf das Vakuum reduzieren zu können, nahmen wir das spez. Gewicht des Kaliumnitrats zu 2.09 an.¹ Wir machten die Voraussetzung, daß die bei der Vereinigung von Kaliumoxyd mit Kieselsäure stattfindende Kontraktion für die Reduktion auf den luftleeren Raum vernachlässigt werden kann; es mag demnach das spez. Gewicht des Kaliumoxyds nach KARSTEN² 2.65 gesetzt werden.

Es folgen hier die Ergebnisse der drei endgültigen Bestimmungen des Atomgewichtes des Kaliums, bei denen wir das in der oben beschriebenen Weise bereitete Kaliumnitrat benutzten.

Resultate der Analyse von Kaliumnitrat.

$$O = 16.000; N = 14.040.$$

Nr. der Analyse	Gewicht des N_2O_5 im Vakuum	Gewicht des KNO_3 im Vakuum	Verhältnis $N_2O_5 : K_2O$ $= 100.000 : x$	Atomgewicht von Kalium
30	0.96692	1.81034	87.227	39.138
31	1.68005	3.14564	87.235	39.142
32	1.36512	2.55598	87.235	39.142
Mittel: 87.232				39.141

Das Mittel dieser Resultate (39.141) stimmt mit dem aus dem Chlorid erhaltenen Werte (39.139) gut überein, woraus sich ergibt, daß die benutzte Methode für diesen Zweck geeignet ist.

7. Die Analyse des Cäsiumnitrates.

Die Zersetzung des Cäsiumnitrats kann genau in der gleichen Weise vorgenommen werden, wie die des Kaliumnitrats. Besonders zu beachten sind jedoch zwei Punkte: die Darstellung des Salzes und die für Reduktion auf den luftleeren Raum erforderlichen Daten.

Professor WELLS hat uns sehr reines Cäsiumnitrat aus dem viermal umkristallisierten Dichlorojodid hergestellt und das Salz selbst zweimal umkristallisiert. Ebenso wie bei Kaliumnitrat ist das Umkristallisieren sehr leicht möglich.³

¹ LANDOLT und BÖRNSTEIN, Tabellen (1894), 134. Dies ist der wahrscheinlichste Mittelwert vieler Bestimmungen.

² KARSTEN, *Schweiggers Ann.* **65** (1832), 419.

³ WELLS, *Am. Journ. Sc.* [3] **46**, 186.

Dies Präparat wurde nach vorsichtigem Schmelzen fein gepulvert; es diente für die zwei ersten Analysen. Um seine Reinheit zu prüfen, kristallisierten wir eine Probe zweimal in Plattingefäßen um, schmolzen sie sehr vorsichtig in Platin und unterwarfen sie nach dem Pulvern der Analyse. Da die Resultate mit den beim ersten Präparat erhaltenen gut übereinstimmten, so schien eine weitere Reinigung überflüssig zu sein.

Messungen über das spez. Gewicht des Cäsiumnitrats konnten nicht aufgefunden werden; es mußte deswegen diese Konstante bestimmt werden, da sie erforderlich ist, um das Volumen der verdrängten Luft festzustellen. 1.7638 g des geschmolzenen Salzes verdrängten 0.4210 resp. 0.4208 g Benzol bei 28° C. Das spez. Gewicht des Benzols betrug 0.880, 20°/4°; es ist deswegen das spez. Gewicht des Cäsiumnitrats 3.687.

Zur Bestimmung des Volumens der durch Cäsiumoxyd verdrängten Luft ist nur die Dichte des Hydrats bisher bekannt. Nehmen wir an, daß eine ebenso große Kontraktion des Cäsiumoxydes bei der Verbindung mit Kieselsäure wie bei der Verbindung mit Wasser stattfindet, so berechnet sich das spez. Gewicht des Cäsiumoxyds unter diesen Umständen zu 4.9, wenn das Cäsiumhydroxyd das spez. Gewicht 4.0¹ besitzt, und zwar in der folgenden Weise: Das doppelte Molekularvolumen des Cäsiumhydroxyds ist um 57 ccm größer als das des Wassers, und wenn das Molekulargewicht des Cäsiumoxyds durch diese Differenz dividiert wird, so erhält man das oben angegebene Resultat. Diese Annahme würde beim Kalium zu einem ähnlichen Werte geführt haben, wie der dort benutzte ist; trotzdem sie natürlich ungenau ist, entspricht sie doch hinreichend dem vorliegenden Zweck. Bei der Einführung der entsprechenden Korrektion wurde sie von der für das Nitrat berechneten abgezogen und die Differenz dem Endgewichte hinzugefügt, um so den wahren Gewichtsverlust zu finden, der dem Stickstoffpentoxyd entspricht.²

¹ BÉKÉTOFF, *Bull. Acad. St. Petersb.* 2 (1890), 171; *Chem. Centrbl.* 1891 II, 451.

² Ist a das Gewicht des Nitrats in Luft und m die Korrektion für das Vakuum; ist b das Gewicht des Oxyds in Luft und n die Korrektion für das Vakuum, ist c schließlich das Gewicht der Kieselsäure, dann ist das Gewicht des Stickstoffpentoxyds im Vakuum gleich dem wirklichen Gewichtsverlust $= (a + c) + m - [(b + c) + n] = (a - b) + (m - n)$.

Resultate der Analyse von Cäsiumnitrat.

O = 16.000; N = 14.040.

Nr. der Analyse	Probe von CsNO ₃	Gewicht des N ₂ O ₅ im Vakuum	Gewicht des CsNO ₃ im Vakuum	Verhältnis N ₂ O ₅ : Cs ₂ O = 100.000 : x	Atomgewicht des Cäsiums
33	I	1.04273	3.76112	260.699	132.882
34	I	0.92416	3.33334	260.689	132.876
35	II	1.33590	4.81867	260.706	132.886
36	II	1.39960	5.04807	260.679	132.871
Mittel: 260.693					132.879

Hier, wie bei allen anderen in dieser Mitteilung behandelten Fällen, wurden die Analysen hintereinander ausgeführt, und die Tabelle enthält alle Versuchsergebnisse mit Ausnahme der beabsichtigten Vorversuche, deren Erwähnung im einzelnen nicht erforderlich ist. Diese Resultate werden zusammen mit den anderen am Ende dieser Mitteilung diskutiert werden.

8. Die Analyse von Cäsiumbromid.

Obgleich die bereits angeführten Ergebnisse für das Atomgewicht des Cäsiums entscheidend zu sein schienen, war es doch wünschenswert, auch das Bromid zu studieren, weil dieses Salz besonders genau analysiert werden kann.

Das Bromid ist leicht herzustellen, und zwar erhält man zunächst durch Zusatz von überschüssiger Bromwasserstoffsäure und Brom zum Nitrat beim Abkühlen das Tribromid als tief orange-farbige Kristalle. Bei diesem Verfahren wurden reine nach den bekannten Methoden von STAS dargestellte Materialien benutzt. Das Brom wurde nach der Entfernung von Chlor und Jod fünfmal destilliert; die daraus hergestellte Bromwasserstoffsäure wurde als Gas sorgfältig gewaschen und in wässriger Lösung zweimal destilliert, wobei die ersten und die letzten Anteile verworfen wurden. Das Produkt kann deswegen weder Chlor noch Jod enthalten haben. Die in den Tribromidkristallen vorhandene Spur von Mutterlauge wurde durch mehrfaches Umkristallisieren und Waschen mit Bromwasserstoffsäure entfernt. Nach möglichst sorgfältigem Trocknen der Kristalle in der Centrifuge wurden sie in einer Porzellanschale im elektrischen Ofen auf 80° erhitzt, bis alles angelagerte Brom

völlig entfernt war. Das rein weiße Bromid wurde sodann acht Stunden lang auf 150° erhitzt, hierauf in Wasser gelöst und mit reiner konzentrierter Bromwasserstoffsäure gefällt. Die Kristalle trockneten wir provisorisch über Kali, worauf sie zum Schmelzen bereit waren. Ebenso wie das Chlorid war auch dieses Salz in der gewöhnlichen Laboratoriumsluft nicht zerfließlich.

Der Apparat zum Schmelzen, Einfüllen und Wägen des Bromids war dem beim Chlorid benutzten ähnlich; nur war eine Vorrichtung vorgesehen, um während des Schmelzens dem Stickstoff eine geringe Menge von völlig trockenem Bromwasserstoff beizumischen.¹ Dies geschah, weil wir den Verlust einer Spur Brom fürchteten, obwohl dergleichen nie beobachtet wurde. Nach teilweisem Abkühlen wurde die Säure vollständig durch reinen trockenen Stickstoff verdrängt und schließlich wurde dieser durch Luft ersetzt, die durch frisch gefüllte Reinigungsapparate und frisch sublimiertes Phosphorpentoxyd hindurchgegangen war. Das geschmolzene Produkt wirkt — ebenso wie das Chlorid — weder auf Methyloorange noch auf Phenolphthalein ein, als wir hiermit vorläufige Versuche anstellten, um die normale Zusammensetzung des Salzes zu prüfen. Cäsiumbromid schmilzt etwas oberhalb 600° C., also unterhalb des Punktes, wo hartes Glas weich wird; der genaue Schmelzpunkt wurde nicht bestimmt.

Die Analyse dieses Salzes war weniger umständlich als die Analyse des Chlorids und zwar wegen der geringen Löslichkeit des Silberbromids, als welches das Brom gefällt wurde. Das Silber war demselben Vorrat entnommen wie das beim Chlorid verwendete; sein Gewicht wurde wie vorher bestimmt und die geringen Bromidmengen in den letzten reinen Waschwässern bestimmten wir — wie bei den Analysen 11, 12 und 13 mit dem Nephelometer.

Das spez. Gewicht des Cäsiumbromids fand SETTERBERG² zu 4.37; zur Bestätigung dieses Wertes führten wir die folgenden Bestimmungen aus: Zu verschiedenen Zeiten verdrängten 0.9964 und 0.8456 g des Salzes 0.2004 und 0.1699 g Benzol, worin sich das spez. Gewicht (da das Benzol die Dichte 0.880, auf Wasser von 4° bezogen, hatte) zu 4.382 oder 4.378, im Mittel also zu 4.380 ergab.

¹ RICHARDS und BAXTER, *Proc. Am. Acad.* **33** (1897), 124; *Z. anorg. Chem.* **16** (1898), 372.

² *Oefvers. Stockh. Acad. Forh.* **39** VI (1882), 23. Wir verdanken dies — gewöhnlich übersehene — Zitat Herrn F. R. FRAPPIÉ.

Die Temperatur war 20°. Dieser Wert wurde bei der Reduktion des Gewichtes von Cäsiumbromid auf den leeren Raum verwendet.

Vergleich von Cäsiumbromid mit Silberbromid.

$$\text{Ag} = 107.93; \text{Br} = 79.955.$$

Nr. der Analyse	Gewicht des CsBr im Vakuum	Gewicht des AgBr im Vakuum	Atomgewicht des Cäsiums
37	3.49820	3.08815	132.878
38	6.20409	5.47673	132.883
39	7.17300	6.33213	132.880

Mittel: 132.880

Vergleich von Cäsiumbromid mit Silber.

$$\text{Ag} = 107.93; \text{Br} = 79.955.$$

Nr. der Analyse	Gewicht des CsBr im Vakuum	Gewicht des Ag im Vakuum	Atomgewicht des Cäsiums
40	3.49820	1.77402	132.873
41	6.20409	3.14606	132.885
42	7.17300	3.63740	132.884

Mittel: 132.881

Die Übereinstimmung dieser Analysen untereinander, sowie mit den früheren Resultaten, scheint ihre Zuverlässigkeit anzuzeigen. Diese Zuverlässigkeit mag noch weiter durch die Tatsache hervor- gehoben werden, daß die angewandten 8.55748 g Silber 14.8970 g Bromsilber ergaben, welches demnach 57.444% Silber enthielt, während STAS 57.445% — d. h. den gleichen Wert — fand.

9. Das Atomgewicht von Cäsium, Kalium und Stickstoff.

In der vorausgehenden Beschreibung sind analytische Resultate mitgeteilt, die die Atomgewichte von Cäsium, Kalium, Stickstoff, Chlor, Brom, Silber und Sauerstoff einschließen. Von diesen ist der Wert für Sauerstoff durch Übereinkunft festgestellt; die anderen können aus diesen Daten in Verbindung mit den Daten anderer Chemiker in mannigfaltiger Weise berechnet werden.

Es wurde kein Versuch gemacht, ein so umfassendes experi-

mentelles Gebiet zu erforschen, wie jüngst CLARKE¹ in seiner Abhandlung über die Berechnung der Atomgewichte vorgeschlagen hat. Diese Unterlassung war nicht so sehr durch Zeitmangel geboten, wie durch das Gefühl, daß einige der Resultate fruchtlos sein würden. Experimentelle Geschicklichkeit in Erzielung gleichförmiger Bedingungen kann fast immer den sogenannten „wahrscheinlichen Fehler“ der Arbeitsweise auf einen verschwindend geringen Wert bringen; konstante Fehler aber chemischer Natur sind viel schwieriger zu vermeiden; sie sind auch viel bedenklicher, wenn sie vorhanden sind. Daher gibt der „wahrscheinliche Fehler“ wenig oder gar keinen Aufschluß über die Zuverlässigkeit der Resultate und nur selten kann er als zuverlässiges Maß für den relativen Wert verwendet werden, der den verschiedenen Gliedern einer Reihe von einander widersprechenden Zahlen zuzuerkennen ist.² Anstatt den Versuch zu machen, das Gewicht jedes Elements festzustellen, welches sich — ohne Unterscheidung — mit dem gegebenen Gewicht jedes anderen Elements verbindet, scheint es viel zweckmäßiger zu sein, diejenigen Operationen auszuwählen, deren konstante Fehler durch lange sorgfältige Untersuchungen festgestellt sind und deswegen vermieden werden können. Eine einzige Reihe von Versuchen, die sorgfältig studiert und exakt ausgeführt sind, ist wertvoller, als zehn Reihen, die unbekannte und unkorrigierbare Fehler enthalten.

Die früher angeführten Zahlen schlossen sieben verschiedene Verhältnisse ein, aus denen man das Atomgewicht des Cäsiums berechnen kann, wenn man in jedem Falle ein oder mehrere Atomgewichte als bekannt annimmt. Fünf von diesen Verhältnissen ergaben sich direkt aus den angeführten Resultaten, in zweien werden Cäsiumsalze auf Kaliumsalze bezogen. Diese letzteren Verhältnisse sind deswegen von Interesse, weil bei ihnen, wenigstens zum Teil, jeder mögliche konstante Fehler des benutzten Verfahrens eliminiert wird, und zwar wegen des Parallelismus zwischen den Versuchen mit den beiden Metallen. Das Atomgewicht des Cäsiums müßte demnach nur durch diejenigen konstanten Fehler beeinflusst werden, die auch auf das Atomgewicht des Kaliums einwirken. Wir fanden, daß 100.000 Teile Silber 155.964 Teilen Cäsiumchlorid und 69.115 Teilen Kaliumchlorid äquivalent sind; es müssen also auch diese

¹ *Am. Chem. Journ.* 27 (1902), 321.

² RICHARDS, A Table of Atomic Weights. *Am. Chem. Journ.* 20 (1898), 543.

Gewichtsmengen einander äquivalent sein, oder 100.000 Teile Kaliumchlorid entsprechen 225.659 Teilen Cäsiumchlorid. Ferner wurden aus 117.398 bzw. 52.022 Teilen der beiden Chloride 100.000 Teile Chlorsilber erhalten, woraus sich das fast gleiche Verhältnis 100.000 : 225.670 ergibt. Der Mittelwert beider Zahlen ist unten angeführt.

In gleicher Weise fanden wir, daß 100.000 Teile Stickstoffpentoxyd 87.232 Teilen Kaliumoxyd und 260.693 Teilen Cäsiumoxyd äquivalent sind.

Eine ähnliche Berechnung ist mit dem Bromid ausführbar, wenn man STAS Daten für Kaliumbromid verwendet; doch würde das berechnete Ergebnis nicht die gleiche Bedeutung haben, weil die Versuche nicht alle von derselben Person und unter denselben Bedingungen ausgeführt sind.

Weiterhin ist eine Tabelle aufgestellt, die die Resultate für die fragliche Konstante, berechnet aus den verschiedenen Verhältnissen, enthält. Hinter jedem Stoff ist sein angenommenes Molekulargewicht und hinter jedem Atomgewichtswert des Cäsiums ist der „mittlere Fehler“ oder die durchschnittliche Abweichung vom Mittel angegeben. Diese ist dem „wahrscheinlichen Fehler“ vorgezogen worden, weil der letztere in den meisten Fällen zu klein ist, um wesentliche Bedeutung zu besitzen. Bei den letzten zwei Verhältnissen ist der Durchschnitt der Mittelwerte der Kalium- und Cäsiumreihe angegeben.

Aus AgCl	(143.385)	: CsCl, Cs =	132.876 ± 0.003
„ Ag	(107.93)	: CsCl, Cs =	132.877 ± 0.003
„ AgBr	(187.885)	: CsBr, Cs =	132.880 ± 0.002
„ Ag	(107.93)	: CsBr, Cs =	132.881 ± 0.004
„ N ₂ O ₅	(108.08)	: Cs ₂ O, Cs =	132.879 ± 0.005
„ KCl	(74.595) ¹	: CsCl, Cs =	132.879 ± 0.002
„ K ₂ O	(94.280)	: Cs ₂ O, Cs =	132.879 ± 0.003

Durchschnitt: 132.879²

Von Interesse ist es, festzustellen, daß nicht eine dieser sieben unabhängigen Zahlen vom Durchschnitt aller um einen größeren Betrag als den mittleren Versuchsfehler abweicht. Hieraus ist der

¹ Dieser Wert für Kaliumchlorid ist direkt mit Bezug auf Sauerstoff bekannt aus der Analyse des Kaliumchlorats, welches (nach CLARKE) 39.154 % Sauerstoff enthält.

² Wenn O = 15.879 ist, so wird Cs = 131.874.

Schluss zu ziehen, daß im wesentlichen alle konstanten Fehler aus den verschiedenen ausgeführten chemischen Prozessen eliminiert sind.

Für das Atomgewicht des Kaliums haben wir direkt drei Verhältnisse, die die folgenden Resultate ergeben:

$$\begin{array}{lcl} \text{AgCl (143.385)} : \text{KCl gibt K} & = & 39.137 \pm 0.001 \\ \text{Ag (107.93)} : \text{KCl „ K} & = & 39.141 \pm 0.001 \\ \text{N}_2\text{O}_5 \text{ (108.08)} : \text{K}_2\text{O „ K} & = & 39.141 \pm 0.002 \\ \text{Durchschnitt:} & & 39.140 \end{array}$$

Dies Ergebnis bestätigt STAS Untersuchungen, weicht aber von CLARKES Wert (39.11) um fast 0.1 % ab. Als Grund für diese Abweichung ist hauptsächlich der Einfluß einiger relativ ungenauer Analysen von Kaliumjodid von MARGNAC aufzuführen, die CLARKES Mittelwert stark vermindert haben; überdies ist CLARKES Berechnung des Chlors etwas niedriger als die unserige. Der oben angeführte Wert 39.14 scheint sich dem wahren Atomgewicht des Kaliums am meisten zu nähern.

Nimmt man andererseits aus den Versuchen mit den Halogenverbindungen an, daß die Atomgewichte von Cäsium und Kalium 132.879 bzw. 39.139 sind, so wird es möglich, das Atomgewicht des Stickstoffs aus der Analyse der Nitate zu berechnen. Da das gesuchte Atomgewicht nicht in den beiden gewogenen Substanzen vorkommt, so wird durch die Berechnung der Fehler nicht vergrößert.

$$\begin{array}{lcl} \text{Cs}_2\text{O (281.758)} : \text{N}_2\text{O}_5, \text{N} & = & 14.040 \\ \text{K}_2\text{O (94.278)} : \text{N}_2\text{O}_5, \text{N} & = & 14.037 \\ \text{Durchschnitt:} & & 14.039 \end{array}$$

Dieser Wert gibt eine weitere Bestätigung der klassischen Untersuchungen von STAS.

Es hätten noch viele andere Kombinationen der oben angeführten Daten mit denen anderer Experimentatoren ausgeführt werden können, doch genügen die angegebenen, um die wichtigsten Ergebnisse der neuen Untersuchung vor Augen zu führen.

Es ist uns ein Vergnügen, dem „Cyrus M. Warren Fund for Research in Harvard University“ unseren Dank für einige Apparate auszusprechen, und ebenso Herrn Dr. WOLCOTT GIBBS für kostbare Platinutensilien und Herrn Professor WELLS für sein großes Entgegenkommen bei der Beschaffung des Cäsiummaterials.

10. Zusammenfassung.

1. Aus zweiundvierzig Analysen, die sieben verschiedene Verhältnisse und drei Verbindungen des Cäsiums (Chlorid, Bromid und Nitrat) umfassen, ergab sich das Atomgewicht des Cäsiums zu 132.879, wenn $O = 16.000$ ist.

2. Beiläufig ermittelten wir die Atomgewichte von Kalium und Stickstoff sehr übereinstimmend mit den neuen Daten angenähert zu 39.14 und 14.04.

3. Als Bestätigung von WELLS Angaben konnten wir feststellen, daß Cäsiumdichlorojodid ein sehr geeignetes und außerordentlich durchgreifendes Mittel zur Reinigung von Cäsiummaterial ist.

4. Es ergab sich keine Andeutung für die Gegenwart eines analogen Elements von höherem Atomgewicht — eine Spur Thallium ausgenommen.

5. Die spez. Gewichte von Cäsiumchlorid, -bromid und -nitrat wurden zu 3.972, 4.380 und 3.687 gefunden; der Schmelzpunkt des Nitrats liegt bei 414°C .

6. Es wurden die Vorsichtsmafsregeln beschrieben, die erforderlich sind, um eine genaue quantitative Zersetzung der Alkalinitrate zu erzielen.

Cambridge, Mass., Chemical Laboratory of Harvard College, Oktober 1900 bis November 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Januar 1903.