

V. Atom- und Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

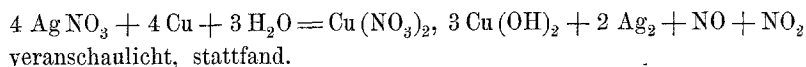
W. Fresenius.

Das Atomgewicht des Kupfers hat Theodore William Richards*) von neuem bestimmt und zwar veranlasst dadurch, dass der neueste von W. N. Shaw**) gefundene Werth 63,33 ($O = 15,96$) von dem bis dahin als am richtigsten angenommenen 63,173 (nach Clarke), resp. 63,18 (nach L. Meyer und K. Seubert) etwas abweicht. Shaw hat das Atomgewicht des Kupfers aus dem Verhältniss desselben zu dem des Silbers abgeleitet, indem er die durch denselben elektrischen Strom abgeschiedenen Mengen beider Metalle mit einander verglich. Richards unternahm es, dieses Verhältniss von Kupfer zu Silber auf rein chemischem Wege festzustellen.

Er wählte die auch schon von Hampe***) zu diesem Zwecke versuchte Methode das Silber aus der Lösung seines salpetersauren Salzes durch Kupfer auszufällen. Hampe gelang es seinerzeit nicht, auf diesem Wege befriedigende und unter einander übereinstimmende Werthe zu erhalten, weil einerseits das ausgeschiedene Silber sich in dem zum Auswaschen benutzten heissen Wasser etwas löste und weil dasselbe andererseits nie ganz frei von Kupfer erhalten werden konnte.

Richards hat diese beiden Schwierigkeiten dadurch überwunden, dass er einerseits nicht heisses, sondern kaltes Wasser zum Auswaschen verwandte, wodurch es ihm gelang, stets, schon ehe er 250 cc Wasser verbraucht hatte, ein sowohl von Silber als auch von Kupfer absolut freies Waschwasser zu erhalten.

Andererseits fand er, dass die Art der Einwirkung des Kupfers auf eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd von der Temperatur abhängig ist. Bei 90° beobachtete er, dass erhebliche Mengen von rothen Dämpfen entwichen und die Einwirkung unter theilweiser Bildung basischen Salzes, welche er durch die Formel:



*) Proceedings of the American academy of arts and sciences 22 und 23. — American chemical journal 10, 182 und 187; vom Verfasser eingesandt.

**) Vergl. diese Zeitschrift 27, 262.

***) Vergleiche diese Zeitschrift 13, 358.

Je niedriger die Temperatur ist, um so mehr tritt diese Reaction hinter der directen Ersetzung der Metalle in dem Nitate zurück und unter 0° ist sie überhaupt gar nicht mehr zu bemerken, sondern es scheidet sich dann ganz kupferfreies Silber aus.

Der Verfasser wählte als zu zersetzendes Silbersalz das Nitrat, wegen der leichten Löslichkeit, der guten Krystallisationsfähigkeit und der Leichtigkeit, mit welcher es rein dargestellt werden kann.*)

Er krystallisirte gewöhnliches, reines, salpetersaures Silberoxyd zu oft wiederholten Malen aus heissem Wasser und erhitzte es schliesslich 2 Stunden lang im Luftbade auf 205° , also etwas über seinen Schmelzpunkt. Das so erhaltene Präparat stellte eine weisse, durchscheinende Masse dar, in welcher sich ausgebildete Krystalle eingebettet fanden. Dieselbe löste sich in Wasser vollkommen klar zu einer ganz neutralen Flüssigkeit.

Das Kupfer für die erste Versuchsreihe hatte Wilson für den Verfasser aus reinem Kupfersulfat elektrolytisch abgeschieden. Dasselbe wurde in kleine Stücke geschnitten und diese mit schwacher Kalilauge, verdünnter Schwefelsäure und endlich mit sehr viel Wasser behandelt. Hierauf wurde das Kupfer eine halbe Stunde lang mit Wasser gekocht, mit viel destillirtem Wasser gewaschen, getrocknet und bei schwacher Rothgluth in einem Strome von absolut reinem Wasserstoff reducirt, worauf es in diesem Gasstrome erkaltete. Das so erhaltene Metall zeigte eine schön rothe metallische Farbe und liess, auch nachdem es einen Monat aufbewahrt war, keine Spur einer Oxydation erkennen.

Bei zwei von den unten aufgeführten Versuchen oxydirte der Verfasser das so gereinigte Kupfer eine halbe Stunde lang in einem Strom von ganz reiner Luft und reducirte es dann wieder.

Die erhaltenen Resultate stimmten mit denen der Versuche völlig überein, bei welchen diese Behandlung des Kupfers nicht stattgefunden hatte.

Das Kupfer wurde mit grosser Sorgfalt auf fremde Metalle geprüft, vor allem auf Wismuth und Silber, welche allein von den möglicherweise überhaupt vorhandenen einen irgend erheblichen Einfluss auf das Resultat hätten ausüben können. Wismuth konnte weder auf spectrokopischem Wege, noch durch Schütteln einer Lösung des Kupfers mit wenig Kali-

*) Versuche, die gleiche Zersetzung des schwefelsauren Silberoxyds mit Kupfer auszuführen, lieferten keine brauchbaren Resultate, weil das Salz nicht so gut in Wasser löslich ist, und sich die verdünnte Lösung nicht gut hinreichend abkühlen lässt.

lauge und Prüfung des Niederschlages, der nach H a m p e alles Wismuth enthalten musste, aufgefunden werden. Die Lösung des Kupfers in reiner Salpetersäure lieferte weder mit Bromwasserstoffsäure, noch mit überschüssigem Ammon oder mit Chlorbaryum, die allermindeste Spur einer Trübung. Auf Arsen und Antimon wurde mit durchaus negativem Resultate mittelst des Marsh'schen Apparates geprüft. Da die Gegenwart einer so grossen Kupfermenge, eine zu rasche Wasserstoffentwicklung veranlasst haben würde, so fällte der Verfasser die Lösung mit einer eben hinreichenden Menge von Ferrocyankalium um alles Kupfer abzuscheiden und brachte das farblose Filtrat in den Apparat.

Für die zweite und dritte Versuchsreihe verwandte Richards Kupfer, welches er aus im Handel vorkommendem Metall vom Lake superior, respective aus deutschem Kupfer in der Art gewann, dass er in Schwefelsäure unter Zusatz von Salpetersäure löste, zur Trockne eindampfte und den Rückstand auf Asbest in einer Porzellanschale erhitzte, bis keine Schwefelsäuredämpfe mehr weggingen. Nun löste er das Kupfersulfat in Wasser, krystallisirte es mehrmals um, schüttelte die verdünnte Lösung der letzten Krystallisation mit einer kleinen Menge Kalilauge 3 Stunden lang, filtrirte und krystallisirte abermals mehrfach aus heissem Wasser um. Schliesslich wurde die Lösung der letzten reinen Krystalle mit Schwefelsäure und etwas Salpetersäure stark angesäuert und aus derselben mittelst eines Bunsen'schen Elementes auf einem dicken Platindraht das ganz reine Kupfer ausgeschieden, welches dann weiterhin ganz in derselben Weise behandelt und gereinigt wurde, wie es oben für das elektrolytisch abgeschiedene Kupfer beschrieben ist.

Das Kupfer wurde in der oben angegebenen Art auf Reinheit geprüft. Der beste Beweis für letztere aber dürfte in der ausserordentlich guten Uebereinstimmung der 3 mit aus verschiedenen Quellen stammendem Material ausgeführten Versuchsreihen zu finden sein.

Die Zersetzung des Silbernitrats wurde bei -1° ausgeführt, indem das Becherglas in eine Kältemischung eingestellt wurde. Die Zeit der Einwirkung variirte zwischen 24 und 72 Stunden. Bei einigen Versuchen wurde nur ebensoviel Silbernitrat angewandt, als durch das Kupfer abgeschieden werden konnte, während bei anderen bis zu 2 g Ueberschuss vorhanden war. Ebenso wurden auch verschiedene Quantitäten von Wasser zum Auflösen des Silbernitrats gewählt. Das Silber, welches aus concentrirten Lösungen compacter, aus verdünnteren feiner vertheilt erhalten wurde, war stets krystallinisch und liess sich deshalb leicht abfiltriren

und völlig aus dem Becherglase entfernen. Es wurde in einem Gooch'schen Tiegel gesammelt und theils mit relativ wenig, theils mit sehr viel kaltem Wasser ausgewaschen und dann bei 150° getrocknet und gewogen.

Nach Beendigung der ersten Versuchsreihe wurde das von Versuch 5 stammende Silber zu einem anderen Zwecke theilweise geglüht, wobei sich ergab, dass 2 g desselben noch $\frac{4}{10}$ mg an Gewicht verloren, und dass demnach die Temperatur von 150° nicht genügt hatte um alles Wasser zu entfernen. Da das Silber von allen anderen Versuchen ganz zur Prüfung auf Reinheit verbraucht worden war, so wurden die Versuchsreihen 2 und 3 in Angriff genommen und bei denselben das Silber sowohl nach dem Trocknen bei 150°, als auch nach dem Glühen gewogen. Zu denselben wurde ganz neu hergestelltes Silbernitrat benutzt, so dass auch in dieser Hinsicht aus der Uebereinstimmung der Resultate auf die Reinheit der Materialien geschlossen werden darf.

Das abgeschiedene Silber wurde in allen Fällen auf seine Reinheit, speciell auf die Abwesenheit von Kupfer, geprüft, indem es in Salpetersäure gelöst und mit Ammoniak übersättigt wurde. Bei der ersten Versuchsreihe zeigte sich nie auch nur die geringste Spur einer Bläuung, bei den beiden anderen Versuchsreihen, welche bei wärmerer Witterung ausgeführt wurden, gelang es nicht immer die Temperatur während der ganzen Dauer des Versuchs hinreichend niedrig zu halten; in diesen Fällen zeigte sich im Inneren der Silberplättchen eine Spur basischen Kupfersalzes. Bei den in der Tabelle aufgeführten Versuchen aber war die Temperatur richtig und das gewogene Silber ganz kupferfrei.

Die Resultate der Bestimmungen sind folgende:

Erste Versuchsreihe.

No.	Zur Lösung verwandte cc H ₂ O	Angewandtes Kupfer g	Abgeschiedenes Silber g	Ag ₂ :Cu = 1:	Atomgewicht des Kupfers	
					Ag = 108	Ag = 107,675
1	20	0,53875	1,8292	0,29452	63,618	63,427
2	25	0,56196	1,9076	0,29456	63,624	63,432
3	120	1,00220	3,4016	0,29462	63,639	63,447
4	30	1,30135	4,4173	0,29462	63,638	63,447
5	20	0,99870	3,39035	0,29457	63,628	63,437
6	25	1,02050	3,4646	0,29456	63,623	63,434
			Mittel	0,29457	63,628	63,437

Zweite Versuchsreihe.

(Deutsches Kupfer.)

No.	Angewandtes Kupfer <i>g</i>	Gewogenes Silber		Cu:Ag ₂ = 1:	Atomgewicht des Kupfers (Ag = 107,675)	
		bei 150° getrocknet <i>g</i>	geglüht <i>g</i>		aus dem Gewicht nach dem Trocknen bei 150°	aus dem Gewicht nach dem Glühen
1	0,75760	2,5723	2,5713	3,3940	63,426	63,450
2	0,95040	3,2261	3,2256	3,3939	63,440	63,451
3	0,75993	2,5798	2,5794	3,3942	63,438	63,447
					Mittel	63,449

Dritte Versuchsreihe.

(Kupfer vom Lake superior.)

4	1,02060	3,4650	3,4640	3,3942	63,432	63,448
5	0,90460	3,0705	3,0701	3,3939	63,444	63,452
					Mittel	63,450

Das Mittel der beiden letzten Versuchsreihen ergibt demnach: **63,450**, welche Zahl mit der von Shaw*) immer noch wesentlich besser stimmt, als mit der bisher als richtigste angenommenen.

Das Mittel der Wägungen des bei 150° getrockneten Silbers, ergibt für die beiden letzten Versuchsreihen den Werth 63,436, der mit dem aus der ersten Versuchsreihe erhaltenen 63,437 vorzüglich übereinstimmt.

*) Der Verfasser führt ausser dem oben angegebenen Werthe 63,333 noch einen wegen Ungleichmässigkeit der Stromstärke corrigirten Werth **63,360** aus der Shaw'schen Arbeit an.

Berichtigungen.

Im Jahrgang 28 dieser Zeitschrift auf Seite 157 Zeile 3 von oben lies: „Molybdän-“ statt „Salpeter-“säure.

Im Jahrgang 28 dieser Zeitschrift auf Seite 763 unter Bemerkungen lies bei No. 97: „10,87“ statt „19,87“.