in Kali löst, mit Chlorwasser fällt und die weissen Flocken nach Brücke's Methode mit Eisessig und etwas Chlornatrium behandelt.

Thomas D. Toase bespricht (Chemical News 1861 No. 101, pag. 248) ebenfalls die Unzulänglichkeit der bisherigen Methoden zur Entdeckung fraglicher Blutflecken. Der alleinige Nachweis von Eisen oder Albumin etc. ist nach T. nicht beweisend, sondern nur die gleichzeitige Entdeckung von Albumin, Eisen, Hämatin und Fibrin mit allen ihren charakteristischen Eigenschaften. Auch die mikroskopische Entdeckung etwaiger Blutzellen habe nur dann Werth, wenn die chemische Prüfung zu demselben Resultat führt. Toase verwirft ferner ebenso wie Erdmann und Andere die Messung der gefundenen Blutzellen zur Entscheidung der Frage, ob Menschen- oder Thierblut, scheint jedoch die treffliche Methode von Brücke etc. zur Entdeckung von Blutflecken, die Darstellung der so überaus charakteristischen Häminkrystalle, nicht zu kennen, da er dieselbe mit keinem Wort in seiner überdies nichts Neues bringenden Abhandlung erwähnt.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

R. Fresenius.

Atomgewicht des Lithiums. Ueber das Atomgewicht des Lithiums herrschte bisher noch immer eine grosse Unsicherheit. Hatte man auch die von Arfvedson 1817, Vauquelin 1818, C. G. Gmelin 1819 und Kralovansky 1827 bestimmten, zwischen 9 und 10 ($H = 1$) schwankenden Werthe als zu hoch und die 1829 von Hermann gefundene Zahl 6,085 als zu niedrig erkannt, so boten doch auch die von Berzelius 1829, R. Hagen 1839 und Troost 1857 ermittelten, zwischen 6,5 und 6,543 schwankenden Zahlen einerseits und die von Mallet 1857 ermittelte Zahl 6,95 (abgerundet 7) andererseits noch immer eine sehr grosse Ungewissheit.

C. Diehl (Ann. d. Chem. u. Pharm. 221. 93) wurde hierdurch veranlasst, eine neue Bestimmung in Bunsen's Laboratorium vorzunehmen. Die inzwischen ermittelte Spectralanalyse bot ihm zum ersten Male die Möglichkeit, die Lithionpräparate mit einer durch die früheren Hülfsmittel nicht erreichbaren Zuverlässigkeit zu prüfen.

Zur Reinigung einer grösseren Menge (über ein Pfund) eines etwas Kalk, Magnesia, Chlor und Natron enthaltenden kohlensauen Lithions

wurde folgender Weg eingeschlagen: Nach Auflösung in Salzsäure entfernte man den Kalk durch oxalsaures Ammon, die Magnesia durch Aetzbaryt. Nachdem alsdann der Baryt durch Schwefelsäure ausgefällt war, dampfte man in einer Platinschale ein, glühte den Rückstand, extrahirte mit absolutem Alkohol und verdampfte die alkoholische Lösung. Der Rückstand zeigte im Spectralapparate eine sehr starke Reaction auf Natron. Die wässrige Lösung desselben wurde mit kohlensaurem Ammon gefällt, das erhaltene kohlensaure Lithion ausgepresst, wieder in Salzsäure gelöst, abermals durch kohlensaures Ammon gefällt und diese Operation so lange wiederholt, bis die letzte Fällung, mittelst des Spectralapparates geprüft, keine Spur der Natronlinie mehr zeigte. Auch von Magnesia und Kalk waren nachweisbare Spuren nicht mehr vorhanden, wohl aber noch Chlor, welches weder durch Auskochen, noch durch Auswaschen mit Wasser zu entfernen war. Erst auf folgende Weise gelang es, diese Verunreinigung zu beseitigen: das kohlensaure Salz wurde mit reiner Schwefelsäure zersetzt und bis zum Glühen erhitzt; der Rückstand in viel Wasser gelöst und mit reinem Barytwasser von Schwefelsäure befreit. Man erhielt so eine Lösung von ätzendem Lithion, aus der durch Abdampfen mit kohlensaurem Ammon das kohlensaure Lithion als krystallinisches Pulver wieder gewonnen wurde. Das so erhaltene Präparat erwies sich als rein und diente zu den Atomgewichtsbestimmungen. Es wurde bei 130° C. getrocknet und darin die Kohlensäure mit allen Vorichtsmaassregeln aus dem Gewichtsverluste bestimmt, welchen ein kleiner Apparat, in dem das abgewogene Salz durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt wurde, erlitt.

Der Apparat bestand aus einem Kölbchen von dünnem Glase, worin das in einem kleinen, oben offenen, durch einen Faden gehaltenen Röhrchen befindliche kohlensaure Lithion und die zur Zersetzung desselben bestimmte verdünnte Schwefelsäure sich befanden. Das Kölbchen war durch einen guten doppelt durchbohrten Kork verschlossen. In der einen Bohrung war ein abwärts gebogenes Chlorcalciumrohr, in der andern ein fast in den Bauch des Kölbchens reichendes, aussen rechtwinklig gebogenes Glasrohr befestigt, welches durch ein kleines mit einem Stückchen Glasstabe verschlossenes Kautschukröhrchen verschlossen werden konnte. Der so vorgerichtete Apparat wurde gewogen, dann vor dem Chlorcalciumrohr noch ein zweites, besonders gewogenes Chlorcalciumrohr angebracht. Die sehr langsam durch vorsichtiges Neigen des Kölbchens ausgetriebene Kohlensäure wurde mittelst eines Aspirators durch einen getrockneten Luftstrom ausgetrieben, wobei das in der Flüssigkeit absorbirte Gas durch Aufkochen entfernt wurde.

Vor den Versuchen prüfte Diehl den Apparat auf die Weise, dass er durch das nur mit Wasser halb gefüllte Kölbchen, nachdem das Wasser bis zum Aufkochen erhitzt war, einen trockenen Luftstrom leitete. Das Gewicht des Apparates änderte sich dabei nie mehr als um wenige Zehntel Milligramme. Bei den Versuchen selbst wurde vor der ersten Wägung kurze Zeit ein trockener Luftstrom durch den Apparat gezogen. Nach Austreibung der Kohlensäure wiederholte man die Wägungen, bis das Gewicht sich als constant erwies, was gewöhnlich schon nach dem ersten Durchsaugen des trockenen Luftstromes der Fall war.

4 Versuche, bei denen 3,3—4,5 Grm. kohlensaures Lithion zersetzt wurden, lieferten als Atomgewicht des Lithiums

I. 7,023

II. 7,034

III. 7,012

IV. 7,036

im Mittel 7,026.

Diehl wies auch nach, weshalb die Versuche, durch Bestimmung der Schwefelsäure im schwefelsauren Lithion das Atomgewicht des Lithiums zu ermitteln (Berzelius, Hagen und Andere hatten sich dieser Methode bedient), zu niedrige Resultate liefern musste. Er fand nämlich, dass der durch Fällung der mit Salzsäure angesäuerten Lösung des schwefelsauren Lithions mit Chlorbaryum in Siedhitze erhaltene, durch Decantation auf's Beste ausgewaschene Niederschlag von schwefelsaurem Baryt stark lithionhaltig war. Es musste deshalb das daraus berechnete Atomgewicht des Lithiums zu klein ausfallen und es berechnete sich zu 6,5710, welche Zahl nur um 0,028 von dem Atomgewichte abweicht, welches Berzelius auf gleiche Weise gefunden hatte. Nach wiederholtem Auskochen des schwefelsauren Baryts mit ziemlich concentrirter Salzsäure erwies sich der Niederschlag immer noch als lithionhaltig. Nach dieser Behandlung gewogen, lieferte der nun von 8,4368 auf 8,3781 Grm. erniedrigte schwefelsaure Baryt (3,952 Grm. schwefelsaures Lithion waren angewandt worden) als Atomgewicht des Lithiums 6,953.

In Betreff der von Mallet gefundenen Zahl 6,95 bemerkt der Verfasser, dass sie wenig Vertrauen verdiene, da sie aus einer Analyse von Chlorlithium abgeleitet sei, welches nur durch wiederholtes Auflösen in Alkohol von Chlornatrium befreit war. Eine solche Reinigung aber sie ganz ungenügend; denn selbst wenn Chlorlithium sich in wenig mehr als seinem Gewichte Alkohol ohne Rückstand löse, lasse sich darin spectralanalytisch noch ein bedeutender Gehalt an Natrium erkennen.