

lich, beim Erwärmen intensiv grün — Absorption im Orangeroth von 650—630 μ . Morphin gibt so rosen- bis carmoisinrothe Färbung ohne charakteristisches Spectrum.

Mischt man dann zu der grünen Lösung des Oxydimorphins zehn Tropfen Wasser, so wird die Mischung rosaroth, gibt man weitere 50 Tropfen Wasser hinzu, so wird sie entfärbt und trübe. Man theilt nun in 3 Portionen und versetzt die erste derselben mit concentrirter Salpetersäure, die zweite mit einem Tropfen Natriumnitritlösung, die dritte mit einem Tropfen einer Lösung von Natriumhypochlorit. Alle drei Mischungen werden dunkelviolett und zeigen dann 2 Absorptionsstreifen, die man am deutlichsten in der ersten Mischung erkennt. Sie liegen im Grün von 540—490 μ und im Orange von 600—580 μ .

Morphin veranlasst bei gleicher Behandlung mit den 3 letztbezeichneten Reagentien rothe Färbung ohne charakteristische Absorptionsstreifen.

V. Atom- und Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

W. Fresenius, unter Mitwirkung von H. Bayerlein.

Neubestimmung des Atomgewichtes von Zink. Theodore William Richards und Elliot Folger Rogers¹⁾ haben gelegentlich ihrer Untersuchungen über Metalloxyd²⁾ gefunden, dass das Zinkoxyd selbst bei hohen Temperaturen ziemlich bedeutende Mengen Sauerstoff und Stickstoff zurückzuhalten vermag. In Folge dessen müssen alle früheren Atomgewichtsbestimmungen, die auf der Ueberführung des Zinks in das Oxyd basiren, ausgeführt durch Erhitzen des metallischen Zinks einerseits (Berzelius, Jacquelin, Erdmann, Morse und Burton) oder eines Zinksalzes andererseits (Favre, Pelouze, Baigny) einen constanten Fehler einschliessen, weshalb den Verfassern eine Neubestimmung des Atomgewichtes geboten schien.

Zu den Versuchen wählten Richards und Rogers das Zinkbromid. Aus den von ihnen über die Eigenschaften dieses Salzes ausgeführten Untersuchungen sei hier nur der neu bestimmte Werth des specifischen Gewichtes mitgetheilt, der bei 24°C. zu 4,22 gefunden wurde.

1) Zeitschrift f. anorganische Chemie **10**, 1.

2) Proceedings of the american academy of arts and sciences **28**, 200.

Auf die von den Verfassern ausgeführten orientirenden Versuche zur Ermittlung des Atomgewichtes des Zinks, bei deren Beschreibung auch die Reindarstellung der verwandten Materialien ausführlich angegeben ist, können wir hier nur verweisen, da die erhaltenen Resultate nicht frei von Versuchsfehlern sind.

Es sei hier nur erwähnt, dass das zu den Versuchen dienende Zinkbromid aus reinem Zinkoxyd und reiner Bromwasserstoffsäure gewonnen und zur Untersuchung des Präparates im Allgemeinen das gleiche Verfahren eingehalten wurde, welches Richards zur Bestimmung des Atomgewichtes des Strontiums¹⁾ durch Analyse des Strontiumbromids angegeben hat.

Die endgültigen Versuche führte Th. W. Richards allein aus. Zu einer Bestimmung, Nr. 17 der Tabelle Seite 762, diente ein Präparat obiger Darstellung, zu den übrigen wurde das Zinkbromid nach einer anderen, im Folgenden kurz angegebenen Methode neu dargestellt.

300 g gewöhnliches reines Zink wurden bei 80° mit so viel Schwefelsäure behandelt, dass ein Theil des Zinks ungelöst blieb und sich basisches Salz bildete. Nach längerem Stehenlassen wurde filtrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure schwach angesäuert und mit reinem Zink auf die Abwesenheit fremder Schwermetalle geprüft; hierauf wurde mit Schwefelwasserstoff gefällt und der rein weisse Niederschlag abfiltrirt. Das Filtrat wurde mit Chlor oxydirt, zur Ausfällung etwa vorhandenen Eisens mit so viel Soda versetzt, dass ein geringer Niederschlag entstand, die Flüssigkeit unter öfterem Umschütteln einige Tage stehen gelassen, der vollkommen weisse Niederschlag abfiltrirt und das aus dem Filtrat erhaltene schwefelsaure Zink dreimal aus heissem Wasser umkrystallisirt. Aus der Lösung des reinen schwefelsauren Zinks wurde das Metall elektrolytisch abgeschieden und dieses mit Ammoniak bis zur Entfernung der Schwefelsäure, dann mit Bromwasserstoffsäure und zuletzt mit Wasser gewaschen. Die auf diese Weise erhaltene Menge Zink (40 g) wurde in einer Glasflasche mit überschüssigem reinem Brom unter Abkühlen gelöst. Die Lösung wurde durch Asbest filtrirt und der Ueberschuss des Broms durch Erwärmen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade entfernt. Die farblose Lösung wurde hierauf in einer Platinschale concentrirt und durch Abkühlen auf 0° fractionirt krystallisirt.

Bevor das Zinkbromid behufs Analyse zur Verwendung gelangte,

¹⁾ Diese Zeitschrift 34, 490.

wurde es erst noch in im Original beschriebenen und abgebildeten Apparaten im Kohlensäurestrom destillirt oder sublimirt.

- Das so im reinsten Zustande gewonnene Salz wurde in ein Platinschiffchen gepresst und in einen besonders construirten Apparat gebracht, in dem es, bevor es zur Wägung gelangte, vollkommen entwässert werden konnte. Der Apparat ermöglichte es, das Zinkbromid auf jede Temperatur unterhalb seines Siedepunktes zu erhitzen, und zwar geschah das Erhitzen unter langsamer Steigerung der Temperatur zuerst in einer Atmosphäre reiner, trockner Kohlensäure, der später unter Steigerung der Temperatur bis etwas über den Schmelzpunkt des Zinkbromids Bromwasserstoffgas beigemengt wurde. Nachdem man eine Stunde lang erhitzt hatte, wurde die Temperatur auf 200° erniedrigt, die Zufuhr von Bromwasserstoff abgestellt und bei weiterer Erniedrigung der Temperatur auf 150° der Kohlensäurestrom allmählich durch einen vollkommen trocknen Luftstrom ersetzt und so lange Luft durchgeleitet, bis in derselben längst keine Spur Kohlensäure oder Bromwasserstoff mehr nachzuweisen war.

Durch eine besondere Vorrichtung wurde hierauf das Schiffchen in ein Wägerohr gebracht, das, ohne aus dem Apparat genommen zu werden, verschlossen werden konnte, und nun erst in den Exsiccator übergeführt. Es war bei diesen Operationen jede Möglichkeit einer Aufnahme von Feuchtigkeit absolut ausgeschlossen, was Richards durch besonders ausgeführte Versuche constatirte.

Das im gewogenen Zinkbromid enthaltene Brom wurde, nach Lösung des Bromzinks in Wasser, in nicht ganz genügendem Maasse mit einer Silberlösung von bekanntem Gehalt versetzt und die zur vollständigen Ausfällung allen Broms nöthigen geringen Mengen Silbers zuletzt maassanalytisch mit verdünnten Lösungen von Bromwasserstoffsäure und salpetersaurem Silber genau bestimmt. Aus dem so gewonnenen Verhältniss des Zinkbromids zum Silber berechnete man dann das Atomgewicht des Zinks.

Bei einer anderen Versuchsreihe wurde das mit einem geringen Silberüberschuss gefällte Bromsilber durch Wägung ermittelt, und das Atomgewicht des Zinks aus dem Verhältniss des angewandten Zinkbromids zu dem erhaltenen Bromsilber berechnet.

Alle Arbeiten, bei denen Silberlösungen Verwendung fanden, wurden unter sorgfältigem Ausschluss des Tageslichtes ausgeführt. Betreffs der Einzelheiten der Untersuchungen müssen wir auf das Original verweisen. In den nachstehenden Tabellen sind die gewonnenen Resultate aufgeführt, von denen das des Versuches Nr. 16 den genauesten Werth darstellt.

I. Verhältniss des Zinkbromids zum Silber.

No.	Gewicht des Zinkbromids <i>g</i>	Gewicht des Silbers <i>g</i>	Verhältniss von ZnBr ₂ zu 2 Ag	Atomgewicht des Zinks
14	6,23833	5,9766	1,04379	65,403
15	5,26449	5,0436	1,04380	65,404
16	9,36283	8,9702	1,04377	65,398
Durchschnitt:			1,04379	65,402

II. Verhältniss des Zinkbromids zum Bromsilber.

No.	Gewicht des Zinkbromids <i>g</i>	Gewicht des Bromsilbers <i>g</i>	Verhältniss von ZnBr ₂ zu 2 Ag Br	Atomgewicht des Zinks
17	2,65847	4,43358	0,599622	65,410
18	2,30939	3,85149	0,599606	65,404
19	5,26449	8,77992	0,599606	65,404
Durchschnitt:			0,599611	65,406

Aus den zwei Versuchsreihen ergibt sich als wahrscheinlichster Werth für das Zink die Atomgewichtszahl **65,404** wenn O = 16, oder 65,240 wenn O = 15,96 und 64,913 wenn O = 15,88.

Richards glaubt, dass die einzige Möglichkeit einer Fehlerquelle seiner Methode in dem Umstande läge, dass das Zinkbromid trotz aller Vorsichtsmaassregeln doch Spuren von Wasser oder Sauerstoff zurückgehalten haben könne, worüber die von ihm in Aussicht gestellten Bestimmungen des Zinks im Zinkbromid Aufschluss geben werden.

Berichtigungen.

Im Jahrgang **28** dieser Zeitschrift S. 645, Anmerkung *** lies: Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **21**, 3290 statt **20**, 3290.

Im Jahrgang **32** dieser Zeitschrift Sachregister S. 16, setze nach Ammoniak Nachweis 188 „248“, daselbst S. 17, lies unter Baryt, Trennung von „Strontian“ statt Trennung von „Vanadinsäure“, desgleichen S. 28 unter Strontian, Trennung von „Baryt“ statt Trennung von „Vanadinsäure“ und daselbst unter Vanadinsäure streiche bei Trennung von Phosphor- und Arsensäure „Baryt und Strontian“.

Im Jahrgang **33** dieser Zeitschrift S. 58, Zeile 4 von unten lies „G. W. A. Kahlbaum“ statt „F. Kahlbaum“. Daselbst S. 713, Zeile 13 von oben lies „weniger“ statt „weniges“ und Zeile 16 von oben lies „Blattfallkrankheit“ statt „Blattfettkrankheit“. Daselbst Sachregister S. 20 lies „Kupferoxydsalze“ statt „Lupferoxydsalze“ und „Lävulose“ statt „Kävulose“.