

Tambach und Henke haben auch das Verhalten von Codein zu Salpetersäure untersucht. Nach Hager¹⁾ soll sich Codein in 25procentiger Salpetersäure farblos lösen, die Verfasser beobachteten dagegen, dass das Alkaloid schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Salpetersäure von 25 % vollständig in das von Anderson²⁾ zuerst erhaltene Nitrocodein übergeführt wird und hierbei mit gelber, nach kurzer Zeit roth werdender Färbung in Lösung geht. Das Nitrat entsteht bei Anwendung einer Salpetersäure von weniger als 10 % bei gewöhnlicher Temperatur. Nach der Ansicht der Verfasser eignet sich das Verhalten des Codeins gegen Salpetersäure nicht zum Nachweis von Morphin, sie schlagen deshalb vor, die Prüfung in folgender Weise vorzunehmen:

»Die Lösung eines Körnchens Kaliumferridcyanid in 10 cc Wasser, mit einem Tropfen Eisenchloridlösung versetzt, werde durch 1 cc einer Codeinlösung, welche durch Auflösen von 0,01 g Codeinum purum in 1 cc Normal-Salzsäure erhalten wurde, nicht sofort blau gefärbt.«

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

A. Czapski.

Das Atomgewicht des Bors. Eine Neubestimmung des Atomgewichts des Bors hat H. Gautier³⁾ ausgeführt. In der Einleitung gibt er zunächst eine Uebersicht über die bisherigen Arbeiten über diesen Gegenstand, die in dieser Zeitschrift⁴⁾ bereits ausführlicher behandelt sind. Dann bespricht er die Schwierigkeiten, die sich gerade einer Atomgewichtsbestimmung dieses Elements entgegenstellen. Die theoretisch geeignetste Verbindung des Bors, das Anhydrid der Borsäure, lässt sich nicht genügend rein darstellen, da bei der ausserordentlich reducirenden Wirkung des Bors alle Gefässe beim Erhitzen desselben angegriffen werden, und dabei das Bor selbst mit einem dichten Niederschlag von Borsäureanhydrid bedeckt wird, so dass dadurch eine vollständige Oxydation unmöglich gemacht wird.

1) Pharm. Praxis 2. Aufl. Bd. I, S 916.

2) Annalen 77, 358.

3) Annales de Chimie et de Physique (7. Série) 18, 352.

4) 3, 262; 32, 520 ff.

Geeigneter als das Anhydrid der Borsäure ist schon der Borschwefel, der allerdings in reinem Zustande nur schwierig zu erhalten und mit grosser Vorsicht zu behandeln ist. Doch ist es Gautier gelungen, einige nicht zu abweichende Bestimmungen damit auszuführen. Das Borbromid und Borchlorid hält der Verfasser für am geeignetsten zu einer Atomgewichtsbestimmung; denn, wenn sie auch selbst ein sehr hohes Moleculargewicht haben und sehr hygroskopisch sind, so gestattet die Flüchtigkeit dieser Salze doch, sie in genügend reiner Form zu erhalten. Ihre Analyse lässt sich einfach bewerkstelligen.

Den Borstickstoff verwirft Gautier aus dem Grunde, weil er kaum rein darzustellen ist. Dagegen hat er den Borkohlenstoff, welche Verbindung in grösseren Quantitäten zuerst von M. Moissan¹⁾ im elektrischen Ofen dargestellt wurde, mit Erfolg zur Atomgewichtsbestimmung verwandt. Hinsichtlich der Angaben des Verfassers über die von ihm benutzte Wage, sowie über die Art und Weise seiner Berechnungen beschränke ich mich darauf, auf das Original zu verweisen.

Bestimmung des Atomgewichts mit Hilfe des Borschwefels. Die Herstellung dieser Verbindung bereitet insofern Schwierigkeiten, als man sie nicht durch einfaches Ueberleiten von Schwefeldämpfen über erhitztes, amorphes Bor erhalten kann; denn dabei wird, wie Moissan²⁾ gezeigt hat, entweder freier Schwefel von dem Bor absorbiert, oder eine höhere Schwefelverbindung des Bors gebildet. Zur Herstellung des Borschwefels empfahl dieser ein Verfahren, das auch Gautier mit geringen Abänderungen benutzt hat. Es besteht darin, dass über amorphes, bis zur Rothgluth erhitztes Bor ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet wird. Um der leichten Zersetzbarkeit dieses Gases und damit dem oben angedeuteten Missstand vorzubeugen, verwandte der Verfasser eine Mischung von Schwefelwasserstoff und Wasserstoff. Dadurch wurde wenigstens vermieden, dass freier Schwefel in dem Endproduct enthalten war.

Die Bildung von Borpentasulfid an Stelle des gewünschten Bortrisulfids wurde dadurch verhindert, dass immer mit einem Ueberschuss von Bor gearbeitet wurde. Natürlich musste sehr darauf geachtet werden, dass keine Spur von Wasser, das sofort zersetzend auf das Sulfid wirkt, mit demselben in Berührung kommt; deshalb wurde es

1) Comptes rendus 118, 556.

2) Comptes rendus 115, 203.

bei seiner Herstellung direct, ohne mit der Aussenluft in Berührung zu kommen, in das Glasgefäss geleitet, in dem es nachher gewogen wurde. Bezüglich des benutzten Apparats und der Herstellung der angewandten Gase sei auf das Original verwiesen. Zwei Schiffchen mit amorphem, bei 200° C. getrocknetem Bor wurden in einer Porzellanröhre erst im reinen Wasserstoffstrom bis zur Rothgluth erhitzt; dann wurde mit dem Wasserstoff reines Schwefelwasserstoffgas übergeleitet und das sich sehr schnell bildende Bortrisulfid durch den Gasstrom in die vorher tarirte Flasche, in der es gewogen werden sollte, hinübergetrieben. Es sublimirt in weissen Nadeln.

Um bei der Analyse des gewogenen Bortrisulfids etwaige Verluste, die bei der sehr heftig vor sich gehenden Zersetzung durch Sodalösung leicht eintreten können, zu vermeiden, wurde die Flasche mit der Substanz, jedoch ohne Stopfen, mittelst eines Platindrahts in einen etwa 1 l fassenden Kolben gehängt und dieser, nach dem Hinzufügen von einer genügenden Menge 2 procentiger Sodalösung, schnell geschlossen. Nach etwa 24 stündigem Stehen wurde mit Bromwasser oxydirt, die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt und als Baryumsulfat bestimmt.

Vier auf diese Weise ausgeführte Atomgewichtsbestimmungen lieferten folgende Resultate:

B_2S_3	$\frac{SO_4Ba}{2}$	SO_4Ba	$\frac{B_2S_3}{3SO_4Ba}$	Atomgewicht des Bors
0,2754	0,8156	1,6312	0,16883	11,032
0,3380	1,0002	2,0004	0,16897	11,081
0,3088	0,9150	1,8300	0,16874	11,000
0,2637	0,7807	1,5614	0,16888	11,050
Mittel				11,041
Wahrscheinlicher Fehler				$\pm 0,017$

Bestimmung des Atomgewichts mit Hülfe des Borkohlenstoffs. Gautier stellte den Borkohlenstoff nach der Methode von M. Moissan im elektrischen Ofen her und zwar so, dass in diesem ein Gemisch von Zuckerkohle und reinem, amorphem Bor zugleich mit Kupfer, in welchem der Borkohlenstoff leicht löslich ist, erhitzt wurde. Dann wurde das Kupfer mit Salpetersäure entfernt und der Borkohlenstoff längere Zeit mit einem Gemisch von Salpetersäure und Kaliumchlorat stehen gelassen.

Der so gereinigte Borkohlenstoff bildete schwarze, glänzende Krystalle von mehreren Millimetern Grösse. Die Analyse desselben bot grosse

Schwierigkeiten, da er den Angriffen fast aller Reagentien Widerstand leistet. Nur mit Hilfe von Chlorgas gelingt es, allen in ihm enthaltenen Kohlenstoff frei zu machen.

Um nun vollkommen wasserfreies und sauerstofffreies Chlorgas zu erhalten, sah sich Gautier gezwungen, dasselbe zu verflüssigen. Dann füllte er es in grüne Glasröhren, die frisch geschmolzenes Chlorcalcium enthielten, und schloss diese durch Zuschmelzen.

Die Analyse wurde folgendermaassen ausgeführt. Der in einem Porzellanschiffchen befindliche Borkohlenstoff wurde in einer Porzellanröhre auf eine kleine Graphitplatte gestellt. Die Porzellanröhre war an beiden Enden mit Hähnen versehen, von denen der eine zu dem flüssigen Chlor, der andere zu einer Quecksilberluftpumpe führte. Dieser Hahn wurde, nachdem die Luft ausgepumpt war, geschlossen und das Rohr, nach Oeffnen des anderen Hahnes, mit Chlor gefüllt. Nachdem dies 4 mal wiederholt war, wurde unter Erhitzen auf directem Feuer ein Chlorstrom durchgeleitet, bis sich alles Bor in Borchlorür verwandelt hatte, und dann nach dem Schliessen der beiden Hähne erkalten gelassen.

Um die Reste Chlor aus dem in dem Schiffchen zurückbleibenden Kohlenstoff zu entfernen, wurde dasselbe in einer Glasröhre unter Durchleiten von reinem und trockenem Wasserstoff erhitzt. Dann wurde erkalten gelassen und gewogen. Zur Controle wurde bei jeder Bestimmung der Kohlenstoff durch Verbrennen im Sauerstoffstrom in Kohlensäure übergeführt und diese wieder gewogen, wodurch man sich zugleich überzeugen konnte, ob wirklich alles Bor als Borchlorür entfernt war.

Die beiden nach dem oben beschriebenen Verfahren ausgeführten Bestimmungen ergaben folgendes Resultat.

B ₆ C	C	CO ₂	$\frac{B_6C}{CO_2}$	Atomgewicht des Bors
0,2686	0,0429	0,1515	1,77293	11,001
0,3268	0,0512	0,1844	1,77224	10,994
Mittel				10,997

Das Gewicht der gewogenen Kohlensäure entspricht nicht ganz dem des Kohlenstoffs; doch ist die Differenz nur sehr gering und rührt wahrscheinlich, wie der Verfasser meint, von einer spurenweise vorhandenen Verunreinigung des angewandten Bors her, die er auch von diesem in Abzug gebracht hat.

Bestimmung des Atomgewichts mit Hülfe des Borbromids. Diese Verbindung wurde folgendermassen hergestellt. In einem 125 *cm* langen Glasrohr wurden 30—40 *g* amorphes Bor, die der ganzen Länge nach in dem Rohr vertheilt waren, unter Durchleiten erst eines Stromes von trockenem Wasserstoffgas und dann von Luft unter Erhitzen getrocknet. Dann wurde mit ganz besonders sorgfältig gereinigtem Bromdampf die Luft verdrängt und, nachdem dies geschehen war, bis zur Dunkelrothgluth erhitzt. Das sich sehr leicht bildende Borbromid wurde mit den natürlich immer weiter durchgeleiteten Bromdämpfen in ein direct an der Röhre befestigtes Glasgefäss, das in einer Kältemischung stand, übergeführt und condensirte sich in demselben. Nachdem von dem so erhaltenen Gemisch von Borbromid und Brom der grösste Theil des Broms entfernt war, wurde zur vollständigen Reinigung des Borbromids vom Brom über reducirtem Silber destillirt, und das bei 90,5° C. constant siedende Borbromid in einer Reihe von Glaskolben aufgefangen, die sofort zugeschmolzen wurden. Das Endproduct war vollkommen flüssig und farblos und, wie Gautier sich überzeugete, frei von Silicium und Eisen. Es erstarrt bei — 50° zu einer krystallinischen Masse, die bei — 44° schmilzt. Zur Analyse des Borbromids wurde der Inhalt von zwei der oben erwähnten Kolben, in denen es aufgefangen war, benutzt. Ausgeführt wurde dieselbe nach der Methode von Wöhler und Deville, indem eine gewogene Menge des Borbromids durch Wasser zersetzt und in der Lösung das Brom durch Fällung mit Silbernitrat bestimmt wurde. Bezüglich der näheren Ausführung muss ich wieder auf das Original verweisen.

Von dem Inhalt des einen Kolbens wurden 5, von dem Inhalt des anderen 4 Analysen ausgeführt, deren Resultat folgendes ist:

BBr ₃	$\frac{\text{Ag Br}}{20}$	Ag Br	$\frac{\text{B Br}_3}{3 \text{ Ag Br}}$	Atomgewicht des Bors
3,1130	0,3497	6,994	0,44510	11,009
3,3334	0,3745	7,490	0,44505	10,981
3,7456	0,4207	8,414	0,44516	11,043
3,2780	0,3682	7,364	0,44514	11,032
4,2074	0,4726	9,452	0,44513	11,026
Mittel				11,018
Wahrscheinlicher Fehler				± 0,011

B Br ₃	$\frac{\text{Ag Br}}{20}$	Ag Br	$\frac{\text{B Br}_3}{3 \text{ Ag Br}}$	Atomgewicht des Bors
3,3956	0,3814	7,628	0,44515	11,037
4,0295	0,4526	9,052	0,44514	11,032
3,7886	0,4256	8,512	0,44509	11,003
3,1711	0,3562	7,124	0,44513	11,026
Mittel				11,025
Wahrscheinlicher Fehler				$\pm 0,007$

Wie man sieht, stimmen die Resultate gut überein, und es ergibt sich als Mittel der Resultate der beiden Bestimmungsreihen die Zahl 11,021 mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 0,006$.

Bestimmung des Atomgewichts mit Hülfe des Borchlorids. Das Borchlorid wurde ähnlich wie das Borbromid durch Einwirkung von Chlor auf amorphes Bor hergestellt.

Das in einem Rohr von grünem Glase befindliche Bor, im Gewichte von etwa 30 g, wurde wiederum erst in einem Strom von trockenem Wasserstoffgas und dann in einem Luftstrom durch Erhitzen getrocknet. Dieser wurde schliesslich durch einen Strom von sorgfältig getrocknetem Chlor ersetzt, und nach dem völligen Vertreiben der Luft aus dem Rohr wurde bis zur Dunkelrothgluth erhitzt. Das sich bildende Borchlorid wurde in einer Flasche, welche in einer Kältemischung stand, und in welcher es sich condensirte, aufgefangen. Diese Operation wurde mehrmals wiederholt. Darauf wurde das Borchlorid von dem noch in grossen Mengen darin gelösten Chlor, ähnlich wie das Borbromid von dem Brom, durch Destillation gereinigt, und es resultirten schliesslich etwa 1500 g einer klaren, farblosen Flüssigkeit, in welcher Verunreinigungen nicht nachgewiesen werden konnten. Zum Zweck der Analyse wurde eine gewogene Menge mit Wasser zersetzt und darin das Chlor durch Fällung als Chlorsilber bestimmt. Doch mussten alle Operationen mit dem Borchlorid in der Kälte vorgenommen werden, da es im Gegensatz zum Borbromid sehr flüchtig ist.

Die folgende Tabelle gibt die Resultate von 6 mit dem reinen Borchlorid ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen wieder.

B Cl ₃	$\frac{\text{Ag Cl}}{20}$	Ag Cl	$\frac{\text{B Cl}_3}{3 \text{ Ag Cl}}$	Atomgewicht des Bors
2,6412	0,4841	9,682	0,27279	10,987
2,7920	0,5117	10,234	0,27282	11,000
2,4634	0,4513	9,026	0,27292	11,043
3,4489	0,6320	12,640	0,27285	11,013
2,2015	0,4035	8,070	0,27280	10,992
2,6957	0,4939	9,878	0,27289	11,030
Mittel				11,011
Wahrscheinlicher Fehler				$\pm 0,008$

Zum Schluss stellt Gautier noch einmal die Mittel der oben ausgeführten Bestimmungen zusammen. Diese sind:

Ausgangsproduct	Atomgewicht
Borschwefel	11,041
Borkohlenstoff	10,997
Borbromid	11,021
Borchlorid	11,011

Jedoch räth er, das Mittel aus den vom Borbromid und Borchlorid ausgehenden Bestimmungen, nämlich 11,016, als das wirkliche Atomgewicht anzunehmen, da die aus der Analyse des Borschwefels und des Borkohlenstoffs erhaltenen Zahlen doch weniger zuverlässig sind. Die Zahl 11,016 grenzt sehr nahe an 11 und ist nur wenig höher als die von Abrahall¹⁾ einerseits und W. Ramsay und Mrs. Aston²⁾ andererseits angegebenen Atomgewichtszahlen, nämlich 10,825 und 10,966.

1) Diese Zeitschrift **32**, 522.

2) Diese Zeitschrift **32**, 520.