

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften; begründet von J. Liebig und H. Kopp, herausgegeben von G. Bodländer und W. Kerp. Für 1903, Heft 9. Braunschweig 1905.
1627. Bernthsen, A. Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie. 9. Auflage, bearbeitet in Gemeinschaft mit E. Mohr. Braunschweig 1906.
1821. Mulder, G. J. Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen. Drede Deel. Rotterdam 1864.
1822. Berthelot, M. Traité pratique de calorimetrie chimique. Paris 1905.
1823. Goppelsroeder, F. Anleitung zum Studium der auf Capillaritäts- und Adsorptions-Erscheinungen beruhenden Capillaranalyse. Basel 1906.

Der Vorsitzende:
E. Fischer.

Der Schriftführer:
C. Schotten.

Mittheilungen.

I. Bericht des Internationalen Atomgewichts-Ausschusses. 1906.

[Mitglieder: F. W. Clarke, K. Seubert, H. Moissan, T. E. Thorpe.]

(Eingegangen am 13. December 1905.)

Die Thätigkeit auf dem Gebiete der Atomgewichtsbestimmungen im Laufe des Jahres 1905 war eine ungewöhnlich rege, und ein Theil dieser Arbeiten bezieht sich auf Werthe von fundamentaler Bedeutung. Das ganze System der Atomgewichte wird durch sie mehr oder minder einschneidend berührt, und für das nächste Jahr dürfte eine allgemeine Revision der Atomgewichtstabelle sich nöthig erweisen. In Nachstehendem sind die seit unserem letzten Berichte erschienenen wichtigeren Arbeiten kurz aufgeführt:

Chlor und Natrium. In einer sehr ausführlichen Untersuchung über die Atomgewichte von Chlor und Natrium haben Richards und Wells¹⁾ gezeigt, dass die von Stas gefundenen Werthe von merklichen Fehlern beeinflusst sind. Zehn Synthesen des Silberchlorids ergaben im Mittel $\text{Cl} = 35.473$, wenn Silber = 107.93. Aus je zehn Bestimmungen des Verhältnisses $\text{Ag} : \text{NaCl}$ und $\text{AgCl} : \text{NaCl}$ ergab

¹⁾ Veröffentlicht durch die Carnegie Institution of Washington, April 1905, 70 S. Siehe auch Journ. Amer. chem. Soc. 27, 459.

sich, mit den vorstehenden Werthen für Silber und Chlor, $\text{Na} = 23.008$. Die Stas'schen Werthe sind $\text{Cl} = 35.455$ und $\text{Na} = 23.048$.

Die obigen Resultate sind freilich nur indirect gewonnen, denn sie sind vom Atomgewicht des Silbers abhängig; es sind daher die Versuche von Dixon und Edgar¹⁾ von besonderer Bedeutung, da sie die gegenseitige Beziehung der Atomgewichte von Chlor und Wasserstoff ohne Zuhülfenahme von Zwischenwerthen ergeben. Es wurde Chlorwasserstoff durch directe Synthese aus gewogenen Mengen von Chlor und Wasserstoff dargestellt und als Mittel aus neun gut übereinstimmenden Versuchen erhalten $\text{Cl} = 35.195 (\pm 0.0019)$, bezogen auf den Wasserstoff als Einheit, oder $\text{Cl} = 35.463$, wenn $\text{O} = 16$. Dieser Werth ist annähernd das Mittel zwischen dem von Stas und der neuen Zahl von Richards und Wells. In Anbetracht der experimentellen Schwierigkeiten der Versuche ist die Uebereinstimmung zwischen diesen und den vorerwähnten Untersuchungen so gut, wie sie billigerweise erwartet werden kann.

Содержание: Урбайн²⁾ изучил aus zeitr Analyse der Sulfates mit $8\text{H}_2\text{O}$ $\text{Gd} = 157.23$, wenn $\text{H} = 1.007$ und $\text{S} = 32.06$. Dieser Werth, mehr als eine Einheit höher als der in der Tabelle angegebene, ist wahrscheinlich der zuverlässigere³⁾.

Jod. Baxter hat in Fortsetzung seiner Untersuchungen von 1904 über das Atomgewicht des Jods eine zweite Abhandlung über diesen Gegenstand veröffentlicht⁴⁾. Zunächst fand er durch Ueberführung von Silber-Jodid in -Bromid durch Erhitzen im Bromdampf aus acht Versuchen $\text{J} = 126.985$. Zwei Reihen von je fünf Bestimmungen des Verhältnisses $\text{AgJ}:\text{AgCl}$ ergaben 126.982, bezw. 126.984. Acht directe Bestimmungen des Verhältnisses zwischen Silber und Jod, jedes für sich gewogen, ergaben im Mittel 126.987; fünf Bestimmungen des Verhältnisses $\text{J}:\text{AgJ}$ ergaben 126.983 und vier des Verhältnisses $\text{Ag}:\text{AgJ}$ ergaben 126.989. Das Mittel aus allen sechs Reihen ist $\text{J} = 126.985$, wenn $\text{Ag} = 107.93$, $\text{Cl} = 35.473$ und $\text{Br} = 79.955$. Der letzte der vorstehenden Werthe wurde controllirt durch directe Vergleichung von AgBr mit AgCl und als Mittel aus sechs Versuchen $\text{Br} = 79.953$ gefunden. Der von Baxter vorher für Jod gefundene Werth war 126.975; die Abweichung von dem jetzigen (126.985) rührt zum Theil von der Benutzung der neuen Zahl für Chlor von Richards und

¹⁾ Chem. News 91, 263. Vorgetragen vor der Royal Society.

²⁾ Compt. rend. 140, 583.

³⁾ Vergl. Eberhard, Zeitschr. anorg. Chem. 45, 374; Spektrographische Untersuchungen über die Reinheit der von Urbain u. A. untersuchten seltenen Erden.

⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 27, 876.

Wells in der späteren Untersuchung her. Diese Arbeit über Jod bedeutet daher zugleich eine Bestätigung des neuen Werthes für Chlor.

Cadmium. Das Atomgewicht wurde von Baxter und Hines¹⁾ durch Analyse des Cadmiumchlorids bestimmt. Drei Messungen des Verhältnisses $\text{CdCl}_2:2\text{AgCl}$ ergaben im Mittel $\text{Cd} = 112.476$; sechs Messungen von $\text{CdCl}_2:2\text{Ag}$ im Mittel $\text{Cd} = 112.462$. Das Mittel aus beiden Reihen ist, wenn $\text{Ag} = 107.93$ und $\text{Cl} = 35.473$ gesetzt wird, $\text{Cd} = 112.469$. Da noch weitere Versuche unter Verwendung von Cadmiumbromid in Aussicht gestellt sind, so kann von einer Aenderung des in der Tabelle aufgeführten Werthes für Cadmium vorläufig noch Abstand genommen werden.

Kalium. Das Atomgewicht wurde von Archibald²⁾ durch Analyse des Chlorids neu bestimmt. Vier Messungen des Verhältnisses $\text{AgCl}:\text{KCl}$ ergaben $\text{K} = 39.139$, und vier weitere des Verhältnisses $\text{Ag}:\text{KCl}$ ergaben 39.140 , wenn $\text{Ag} = 107.93$ und $\text{Cl} = 35.455$. Setzt man $\text{Cl} = 35.473$, so wird $\text{K} = 39.122$.

Kohlenstoff. Aus den 1904 veröffentlichten Daten über das basische Acetat und das Acetylacetonat des Berylliums hat Parsons³⁾ das Atomgewicht des Kohlenstoffs berechnet. Die durch algebraische Behandlung der beiden Verhältnisse erhaltenen Werthe sind $\text{Be} = 9.112$ und $\text{C} = 12.007$; da die letztere Zahl von allen früheren Bestimmungen für Kohlenstoff völlig unabhängig ist, verdient sie als Bestätigung dieser immerhin Beachtung.

Silicium. W. Becker und J. Meyer⁴⁾ bestimmten das Atomgewicht des Siliciums durch Ueberführung des Chlorids in das Oxyd. In acht Versuchen wurden im ganzen aus 46.82400 g SiCl_4 , 16.58236 g SiO_2 erhalten, woraus sich, mit $\text{Cl} = 35.45$, $\text{Si} = 28.207$ berechnet. Mit dem Richards-Wells'schen Werthe für $\text{Cl} = 35.473$ wird $\text{Si} = 28.257$. Es sind noch weitere Versuche nach anderen Methoden in Aussicht gestellt. Vorausgeschickt ist eine sehr beachtenswerthe Abhandlung J. Meyer's über die Berechnung von Atomgewichten⁵⁾.

Stickstoff. In einer vorläufigen Mittheilung⁶⁾ giebt R. W. Gray die Resultate seiner Versuche mit Stickoxyd. Zehn Bestimmungen der Dichte dieses Gases, corrigirt mittels der Formel von D. Berthelot,

1) Journ. Amer. chem. Soc. 27, 222.

2) Transact. Roy. Soc. Canada, Ser. 2, vol. 10, section III, p. 47.

3) Journ. Amer. chem. Soc. 27, 1204; Zeitschr. anorg. Chem. 46, 215.

4) Zeitschr. anorg. Chem. 43, 251; 46, 45.

5) Zeitschr. anorg. Chem. 43, 242.

6) Proc. chem. Soc. 21, 156.

ergaben das Molekulargewicht zu 30.005, woraus $N = 14.005$. Aus sechs Analysen des Gases, durch Verbrennen von fein vertheiltem Nickel in demselben, ergab sich $N = 14.006$, Die Untersuchung soll noch fortgesetzt werden.

Guye hat in einem Vortrage vor der Chemischen Gesellschaft zu Paris¹⁾ eine vollständige Uebersicht über die Untersuchungen zur Bestimmung dieses Atomgewichts gegeben, die von ihm und seinen Mitarbeitern in Genf ausgeführt wurden. Er bespricht auch ziemlich ausführlich alle vorangegangenen Bestimmungen dieser Constante und kommt, hauptsächlich auf physikalischer Grundlage, zu dem Schlusse, dass das Atomgewicht des Stickstoffs nicht weit von 14.01 sein kann, und dass der Stas'sche Werth 14.04 nicht länger haltbar ist. Indem er noch weiter geht, kehrt er die bekannten gewichtsanalytischen Beziehungen, aus denen das seither angenommene Atomgewicht des Stickstoffs abgeleitet ist, um und berechnet aus ihnen, unter Anwendung des neuen Werthes für N, das Atomgewicht des Silbers. Dieses letztere wird so von 107.93 noch unter 107.89 und sogar auf 107.871 heruntersetzt. Für diese niederen Werthe bringt Guye viel Beweismaterial bei, das nicht leichthin ausser Acht gelassen werden darf. Auf diesen Punkt werden wir später noch zurückkommen.

Strontium. Aus vier Messungen des Verhältnisses 2 Ag : SrCl_2 findet Richards²⁾ $\text{Sr} = 87.661$, wenn $\text{Ag} = 107.93$ und $\text{Cl} = 35.473$. Es bestätigt dies den früher von Richards bei seinen Versuchen mit Strontiumbromid erhaltenen Werth.

Tellur. Gallo³⁾ bestimmte das Verhältniss zwischen Silber und Tellur auf elektrolytischem Wege und fand als Mittel aus zwölf Versuchen $\text{Te} = 127.61$, wenn $\text{Ag} = 107.93$. Anlässlich dieser Untersuchung und zur Controlle der angewendeten Methode wurden auch vier Versuche über das Verhältniss $\text{Cu} : \text{Ag}$ ausgeführt, die im Mittel $\text{Cu} = 63.58$ ergaben.

Thorium. R. J. Meyer und Gumperz⁴⁾ versuchten das gewöhnliche Thorium in Fractionen von verschiedenem Atomgewicht zu zerlegen, können aber die Beobachtungen von Baskerville nicht bestätigen. Die nach verschiedenen Verfahren erhaltenen Fractionen ergaben Atomgewichte zwischen 232.2 und 232.7, welche Werthe im wesentlichen identisch sind mit dem in der Tabelle angegebenen.

1) Bull. Soc. chim., 5. Aug. 1905 (Eigene Paginierung); vergl. Richards Proc. Amer. Phil. Soc. **43**, 116 [1904].

2) Proc. Amer. Acad. **40**, 603; Zeitschr. anorg. Chem. **47**, 145.

3) Atti Accad. Lincei (5) **14**, 23 und 104.

4) Diese Berichte **38**, 817 [1905].

1906.

Internationale Atomgewichte.

		O = 16
Aluminium	Al	27.1
Antimon	Sb	120.2
Argon	A	39.9
Arsen	As	75.0
Baryum	Ba	137.4
Beryllium	Be	9.1
Blei	Pb	206.9
Bor	B	11
Brom	Br	79.96
Cadmium	Cd	112.4
Caesium	Cs	132.9
Calcium	Ca	40.1
Cerium	Ce	140.25
Chlor	Cl	35.45
Chrom	Cr	52.1
Eisen	Fe	55.9
Erbium	Er	166
Fluor	F	19
Gadolinium	Gd	156
Gallium	Ga	70
Germanium	Ge	72.5
Gold	Au	197.2
Helium	He	4
Iodinn	In	115
Iridium	Ir	193.0
Jod	J	126.97
Kalium	K	39.15
Kobalt	Co	59.0
Kohlenstoff	C	12.00
Krypton	Kr	81.8
Kupfer	Cu	63.6
Lanthan	La	138.9
Lithium	Li	7.03
Magnesium	Mg	24.36
Mangan	Mn	55.0
Molybdän	Mo	96.0
Natrium	Na	23.05
Neodym	Nd	143.6

		O = 16
Neon	Ne	20
Nickel	Ni	58.7
Niobium	Nb	94
Osmium	Os	191
Palladium	Pd	106.5
Phosphor	P	31.0
Platin	Pt	194.8
Praseodym	Pr	140.5
Quecksilber	Hg	200.0
Radium	Ra	225
Rhodium	Rh	103.0
Rubidium	Rb	85.5
Ruthenium	Ru	101.7
Samarium	Sa	150.3
Sauerstoff	O	16.00
Scandium	Sc	44.1
Schwefel	S	32.06
Selen	Se	79.2
Silber	Ag	107.93
Silicium	Si	28.4
Stickstoff	N	14.04
Strontium	Sr	87.6
Tantal	Ta	183
Tellur	Te	127.6
Terbium	Tb	160
Thallium	Tl	204.1
Thorium	Th	232.5
Thulium	Tu	171
Titan	Ti	48.1
Uran	U	238.5
Vanadin	V	51.2
Wasserstoff	H	1.008
Wismuth	Bi	208.5
Wolfram	W	184.0
Xenon	X	128
Ytterbium	Yb	173.0
Yttrium	Y	89.0
Zink	Zn	65.4
Zinn	Sn	119.0
Zirkonium	Zr	90.6

Vorstehende Uebersicht der Ergebnisse der neuen Bestimmungen zeigt deutlich, dass in Bälde eine grössere Reihe von Aenderungen in unserem System der Atomgewichte nöthig wird. Eine Aenderung von Chlor oder Stickstoff zieht so manche andere in der Tabelle nach sich. und sollte der seither geltende Werth für Silber geändert werden müssen, so würden noch weit zahlreichere Aenderungen nothwendig werden. Die Atomgewichte von Silber, Chlor und Brom greifen in die Berechnung nahezu aller anderen Atomgewichte ein und bilden sozusagen das Fundament, auf dem sich das ganze Gebäude erhebt.

Die nothwendigen Aenderungen lassen sich jedoch noch nicht endgültig bestimmen. In verschiedenen Laboratorien sind Arbeiten im Gange, welche manche der jetzt angenommenen Werthe bestätigen oder auch nochmals abändern können, und bis zum Abschluss dieser Arbeiten erscheint es uns als das Klügste, mit dem Urtheil noch zurückzuhalten und die weitere Entwicklung abzuwarten. Würden wir die Atomgewichtstabelle nur auf der Grundlage des augenblicklich vorliegenden Materials neu aufstellen, so würde dies Stückwerk sein, und schon im nächsten oder übernächsten Jahre könnte wieder eine Revision erforderlich werden, was unvermeidlich Verwirrung zur Folge hätte. Glücklicherweise ist die Angelegenheit nicht dringlich, denn die bis jetzt erforderlichen Correctionen sind nicht gross und die seither angenommenen Zahlenwerthe sind für alle gewöhnlichen Zwecke hinreichend genau. Wir empfehlen daher, die Tabelle von 1905 auch für 1906 unverändert beizubehalten, wenn auch vom theoretischen Standpunkte aus einige Abänderungen jetzt schon wünschenswerth erscheinen; über's Jahr werden wir zu einer kritischen Auswahl unter den Daten eher in der Lage sein, auch liegt ja keine Gefahr im Verzuge. In Uebereinstimmung mit den Wünschen der Mehrheit der grossen Commission empfehlen wir ferner, dass die auf die Sauerstoffnorm basierte Tabelle zur officiellen gemacht wird. Was unseren Ausschuss anbelangt, so ordnen sich die privaten Ansichten seiner Mitglieder den Wünschen der Mehrheit unter, und die auf Wasserstoff bezogene Tabelle wird somit ferner nicht mehr in unserem Bericht erscheinen.

Bei dieser Gelegenheit dürften einige Betrachtungen nicht unangebracht sein, die sich aus einer genaueren Durchsicht des Vortrages von Guye ergeben. Rayleigh, Leduc, Guye, Gray und Andere haben durch ihre Studien über Stickstoff und seine Oxyde eine Menge von gewichtigem Beweismaterial zu Gunsten des niedrigeren Werthes für Stickstoff beigebracht. Auf der anderen Seite führen die von Stas erhaltenen Daten zu dem höheren, bisher allgemein angenom-

menen Werthe. Dürfen wir den einen zu Gunsten des anderen aufgeben und die neue Zahl ohne Vorbehalt annehmen?

Zu Gunsten des neuen Werthes für Stickstoff müssen wir zugeben, dass die Bestimmungen eine bemerkenswerthe Uebereinstimmung zeigen, und dass sie auf einer directen Vergleichung dieses Elementes mit Sauerstoff beruhen. Die Stas'schen Werthe sammt ihren Bestätigungen durch andere Chemiker stimmen zwar auch gut miteinander überein, sind aber nur auf indirectem Wege gewonnen. Sie beruhen alle in erster Linie auf den Atomgewichten des Silbers, Chlors und Broms, und diese wurden mit dem Sauerstoff verknüpft durch Versuche mit Chloraten und Bromaten. Unser ganzes System der Atomgewichte beruht heute, mit wenigen Ausnahmen, auf den Analysen einiger Salze von Halogensauerstoffsäuren. Ihre Genauigkeit wird stillschweigend angenommen, und alle Abweichungen, die sich bei Untersuchungen nach anderen Methoden ergeben, werden gewöhnlich unbekanntem Fehlerquellen zugeschrieben. Diese Voraussetzung kann ja gemacht werden, aber sie liegt nicht ausser dem Bereich der Kritik.

Man betrachte beispielsweise das wohlbekannte Verhältniss $\text{AgNO}_3 = 100 : 157.149$. Ist $\text{Ag} = 107.93$, wie dies durch die Analysen von Chloraten und Bromaten bestimmt wurde, so wird $\text{N} = 14.037$ oder 14.04 , wie in unserer Tabelle angegeben. Ist dagegen $\text{N} = 14.009$ nach den Angaben von Guye, so wird $\text{Ag} = 107.881$. Die Abweichung zwischen diesen beiden Werthen für Silber rührt offenbar von dem Unterschied in unseren Methoden zur Beziehung dieses Elementes auf den als Norm gewählten Sauerstoff her. Für jedes Verfahren lassen sich gewichtige Gründe beibringen, für jeden Werth kann ein anderer bestätigender Beweis angeführt werden, aber da kein Verfahren völlig einwandfrei ist, so bleibt die Schlussfolgerung eine unsichere. Wir können nicht einfach eine Beweisreihe verwerfen, noch können wir eine als die unzweifelhaft genauere annehmen. Unter sich übereinstimmende Werthe für Silber lassen sich, wie Guye gezeigt hat, nach jeder Art der Discussion gewinnen; durch sie wird aber das ganze System unserer Atomgewichte beeinflusst.

Bei dieser Sachlage kann die Stellungnahme des Ausschusses nur eine conservativ abwartende sein. Es ist besser, die seitherige Tafel beizubehalten, bis wenigstens einige der Zweifel, unter denen sie jetzt noch leidet, gehoben sind. Von Wichtigkeit ist, dass die Grundlagen der Atomgewichtstabelle sowohl erweitert als auch befestigt werden, und dass neue Wege aufgesucht werden zur Beziehung der grundlegenden Werthe auf den Sauerstoff. Untersuchungen in dieser Richtung sind bereits zugesagt vom Laboratorium der Harvard-Universität und werden von Richards und seinen Collegen ausgeführt, aber damit

soll die Thätigkeit Anderer nicht ausgeschlossen werden. Es ist vielmehr zu hoffen, dass eine grössere Zahl von Untersuchern die Lösung dieses Problems aufnimmt, und dass die Methoden zu seiner Inangriffnahme vermehrt werden. Das sorgfältige Studium von Salzen, wie Sulfate, Carbonate und Nitrate, dürfte vielleicht von Nutzen sein, während es noch ungewiss ist, ob die organischen Silbersalze zu genauen Atomgewichtsbestimmungen dienen können.

F. W. Clarke, H. Moissan, K. Seubert, T. E. Thorpe.

2. S. Tijnstra Bz. und B. G. Eggink:

Ueber die Carboxylierung der Phenole mittels Kohlensäure.

2. Mittheilung: β -Naphthol-carbonsäure-2.1.

(Eingegangen am 18. December 1905.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ hat der Eine von uns die Ansicht ausgesprochen, dass bei der Synthese von Carbonsäuren aus Phenolaten und Kohlensäure nicht primär das Carboxylmetallsalz der Carbonsäuren sich bildet, sondern das Phenolmetallsalz. Aus Phenolnatrium und Kohlensäure bildet sich z. B. kein Natriumsalicylat, $C_6H_4(OH).CO_2Na$, sondern Phenolnatrium-*o*-carbonsäure, $C_6H_4(O Na).CO_2H$.

Um die allgemeine Richtigkeit dieser Anschauung zu prüfen, haben wir das Verhalten von β -Naphtholnatrium gegenüber Kohlensäure bei 110—120°²⁾ untersucht. Die Herstellung des reinen β -Naphtholnatriums, welche früher schon vergebens von Schäffer³⁾ versucht war, hat uns grosse Schwierigkeiten bereitet. Schliesslich hat sich aber doch eine Methode auffinden lassen, um diese Substanz in ganz reinem Zustande darzustellen.

Es werden 50 g β -Naphthol in etwa 1 Liter trockenem Toluol gelöst; die Lösung kocht man einige Minuten am Rückflusskühler, um alle gelöste Luft zu verdrängen (das β -Naphtholnatrium ist gegen Luft und Feuchtigkeit sehr empfindlich); dann giebt man die äquivalente Menge Natrium, 8 g, hinzu, wobei eine stürmische Gasentwicklung auftritt. Nachdem die geschmolzenen Natriumkügelchen fast auf ein Viertel ihrer ursprünglichen Grösse herabgemindert sind, scheidet sich fast momentan das Natriumsalz unter Freiwerden von viel Wärme aus. Man erhitzt jetzt noch 4—5 Stunden am Rückfluss-

¹⁾ S. Tijnstra Bz., Ueber die Carboxylierung der Phenole mittels Kohlensäure. 1. Mittheilung: Salicylsäure, diese Berichte 38, 1375 [1905].

²⁾ Auch das Verhalten bei 230° wird noch untersucht.

³⁾ Ann. d. Chem. 152, 291.