

Zeitschrift für angewandte Chemie

Seite 785—800

Aufsatzeil

19. Dezember 1913

Jahresbericht des Internationalen Komitees der Atomgewichte 1914.

Auf dem achten internationalen Kongreß für angewandte Chemie, der in New-York im September 1912 stattfand, wurde beschlossen, den Wunsch auszusprechen, daß die offizielle Atomgewichtstabelle so selten wie möglich Änderungen enthalten möchte. Solche Änderungen sind zuweilen für technische Chemiker unbequem, und der angenommene Beachluß drückte insbesondere den Wunsch aus, daß die Tabelle für 1913 für gerichtliche und kommerzielle Zwecke die offizielle Tabelle bis zum nächsten Kongreß 1915 bleiben solle. Diesem Wunsche kann das Komitee leicht nachkommen, wenigstens der Hauptsache nach, denn belangreiche Änderungen, welche den technischen Chemiker angehen, werden schwerlich eintreten. Und der Text jedes Jahresberichts wird all die Feinheiten der Zahlen mitteilen, welche für theoretische Erörterungen nötig sein könnten. Nur solche Änderungen in der Tabelle, die unbedingt notwendig erscheinen, brauchen während der nächsten zwei Jahre gemacht zu werden. Und es ist überaus unwahrscheinlich, daß diese die häufig angewendeten Werte ernstlich beeinflussen werden.

Seit der Jahresbericht 1913 geschrieben wurde, ist eine Anzahl wichtiger Abhandlungen über Atomgewichte veröffentlicht worden, die folgendermaßen zusammengefaßt werden können:

Stickstoff. Scheuer¹⁾ hat aus Analysen von Stickstofftrioxyd und -tetroxyd und aus Messungen des Verhältnisses zwischen den Stickstoffoxyden $N = 14,008$ gefunden als Mittelwert von fünf Bestimmungsreihen. Ermaß gleichfalls die Dichten von Ammoniak und Schwefel-dioxyd, wobei er Zahlen erhielt, die mit früheren Untersuchungen in Übereinstimmung stehen. Der Wert, den er für Stickstoff erhielt, ist von der abgerundeten Zahl, die in der Tabelle enthalten ist, nur um $\frac{1}{7000}$ verschieden.

Chlor. Mittels der Synthese von $NOCl$ durch die unmittelbare Verbindung von Stickoxyd und Chlor findet Woortzel²⁾ $Cl = 35,4596$, wenn $N = 14,008$ angenommen wird. Er bestimmte³⁾ gleichfalls die Dichte des Nitrosylchlorids und fand das Gewicht eines normalen Liters gleich 2,9919 g. Hieraus leitet er ein Molekulargewicht von 65,456 ab, welches vermutlich zu niedrig ist. Aus dem Verhältnis zwischen Ammoniak und Chlorwasserstoff, das von Baum und Perrout⁴⁾ von neuem gemessen worden ist, fanden die Autoren $Cl = 35,463$, einen ungewöhnlich hohen Wert. Keine von diesen neuen Bestimmungen berechtigt zu irgendwelchen Änderungen in der angenommenen Zahl für Chlor.

Brom. Durch die direkte Synthese von Bromwasserstoff aus gewogenen Mengen von Wasserstoff und Brom fand Webe⁵⁾ $Br = 79,3066$, wenn $H = 1$. Für $O = 16$ wird der Wert von Brom gleich 79,924. Der angenommene Wert ist von diesem nur um $\frac{1}{20000}$ verschieden.

Phosphor. Baxter und Moore⁶⁾ finden $P = 31,018$ aus Analysen des Phosphortrichlorids in guter Übereinstimmung mit früheren Messungen. Die Zahl ist etwas niedriger als der in der Tabelle enthaltene Wert.

Eisen. Durch Reduktion von Ferrioxyd in Wasserstoff erhielten Baxter und Hoover⁷⁾ $Fe = 55,847$.

Internationale Atomgewichte 1914.

Ag	Silber	107,88	N	Stickstoff	14,01
Al	Aluminium	27,1	Na	Natrium	23,00
Ar	Argon	39,88	Nb	Niobium	93,5
As	Arsen	74,96	Nd	Neodym	144,3
Au	Gold	197,2	Ne	Neon	20,2
B	Bor	11,0	Ni	Nickel	58,68
Ba	Barium	137,37	Nt	Niton	222,4
Be	Beryllium	9,1	O	Sauerstoff	16,00
Bi	Wismut	208,0	Os	Osmium	190,9
Br	Brom	79,92	P	Phosphor	31,04
C	Kohlenstoff	12,00	Pb	Blei	207,10
Ca	Calcium	40,07	Pd	Palladium	106,7
Cd	Cadmium	112,40	Pr	Praseodym	140,6
Ce	Cerium	140,25	Pt	Platin	195,2
Cl	Chlor	36,46	Ra	Radium	226,4
Co	Kobalt	58,97	Rb	Rubidium	85,45
Cr	Chrom	52,0	Rh	Rhodium	102,9
Cs	Caesium	132,81	Ru	Ruthenium	101,7
Cu	Kupfer	63,57	S	Schwefel	32,07
Dy	Dysprosium	162,5	Sb	Antimon	120,2
Er	Erbium	167,7	Sc	Scandium	44,1
Eu	Europium	152,0	Se	Selen	79,2
F	Fluor	19,0	Si	Silicium	28,3
Fe	Eisen	55,84	Sm	Samarium	150,4
Ga	Gallium	69,9	Sn	Zinn	119,0
Gd	Gadolinium	157,3	Sr	Strontium	87,63
Ge	Germanium	72,5	Ta	Tantal	181,5
H	Wasserstoff	1,008	Tb	Terbium	159,2
He	Helium	3,99	Te	Tellur	127,5
Hg	Quecksilber	200,6	Th	Thor	232,4
Ho	Holmium	163,5	Ti	Titan	48,1
In	Indium	114,8	Tl	Thallium	204,0
Ir	Iridium	193,1	Tu	Thulium	168,5
J	Jod	128,92	U	Uran	238,5
K	Kalium	39,10	V	Vanadium	51,0
Kr	Krypton	82,92	W	Wolfram	184,0
La	Lanthan	139,0	X	Xenon	130,2
Li	Lithium	6,94	Y	Yttrium	89,0
Lu	Lutetium	174,0	Yb	Ytterbium	172,0
Mg	Magnesium	24,32	Zn	Zink	65,37
Mn	Mangan	54,93	Zr	Zirkonium	90,6
Mo	Molybdän	96,0			

Cadmium. Das elektrochemische Äquivalent des Cadmiums wurde von Laird und Hulett⁸⁾ bestimmt, welche Cadmium und Silber gleichzeitig durch denselben Strom niederschlugen. Aus den angegebenen Zahlen folgt das Atomgewicht des Cadmiums gleich 112,31; der Wert ist niedrig, aber stimmt mit der früheren Arbeit von Hulett und Perdue über Cadmiumsulfat überein. Die Untersuchung soll mit dem Chlorid fortgesetzt werden.

Tellur. Die vermutete Komplexität des Tellurs ist von neuem durch Dudley und Bowers⁹⁾ mit negativem Ergebnis untersucht worden. Sie versuchten, das Atomgewicht mittels des basischen Nitrats zu bestimmen, fanden das Verfahren aber unbefriedigend. Eine Reihe von Synthesen des Tetrabromids gab $Te = 127,479$.

Uran. Durch Calcination von Uranylnitrat, das in Uradioxyd überging, fand Lebeau¹⁰⁾ $U = 238,54$. Oechsner de Coninck¹¹⁾ erhielt durch Erhitzen Uranoxalat wechselnde Ergebnisse, im Mittel $U = 238,44$.

Scandium. Das Atomgewicht wurde von Meyer und Goldenberg¹²⁾, welche das Sulfatverfahren anwendeten, von neuem bestimmt. Im Mittel wurde $Sc = 44,14$ er-

¹⁾ Anzeiger d. Wien. Akad. 49, 36 (1912).

²⁾ Compt. rend. 155, 345 (1913).

³⁾ Compt. rend. 155, 152 (1913).

⁴⁾ Compt. rend. 155, 461, (1913).

⁵⁾ J. Am. Chem. Soc. 34, 1294 (1912).

⁶⁾ J. Am. Chem. Soc. 34, 1644 (1912).

⁷⁾ J. Am. Chem. Soc. 34, 1657 (1912).

⁸⁾ Trans. Amer. Electrochem. Soc. 22, 385 (1912).

⁹⁾ J. Am. Chem. Soc. 35, 875 (1913).

¹⁰⁾ Compt. rend. 155, 161 (1913).

¹¹⁾ Compt. rend. 155, 1511 (1913).

¹²⁾ Chem. News 106, 12 (1912).

halten in Übereinstimmung mit dem Tabellenwert. Die höhere Zahl, die von Meyer und Winter erhalten worden war, war durch die Anwesenheit von Thor in dem benutzten Material verursacht worden.

Yttrium. Zwei Bestimmungen des Atomgewichts von Meyer und Wourine¹³⁾ gaben $Yt = 88,6$. Es wurde das Sulfatverfahren benutzt. Eg an und Balke¹⁴⁾ fanden in einer vorläufigen Untersuchung über das Verhältnis zwischen Yttriumchlorid und Yttererde $Yt = 90,12$. Da ihre Untersuchung fortgesetzt wird, so wäre es unzweckmäßig, die bisherigen Ergebnisse als Grund für eine Änderung in der Tabelle zu benutzen. Der niedrigere der beiden erhaltenen Werte scheint der wahrscheinlichere zu sein.

Ruthenium. Vogt¹⁵⁾ fand durch Reduktion von Ruthendioxyd $Ru = 101,63$.

Palladium. Bestimmungen des Atomgewichts durch die Analyse des Pallad ammoniumchlorids sind von Shinn¹⁶⁾ gemacht worden. Er fand den Mittelwert $Pd = 106,709$, doch schwanken die einzelnen Bestimmungen in unbefriedigender Weise. Shinn nimmt an, daß das Chlorid weniger beständig ist als bisher angenommen wurde.

Radium. Aus Analysen von Radiumbromid fand Höngschmidt¹⁷⁾ $Ra = 225,97$ in Bestätigung seiner früheren Analysen des Chlorids. Die Abweichung zwischen diesem Wert und dem höheren, der von anderen Forschern erhalten wurde, ist noch nicht erklärt. Die Wahrscheinlichkeit liegt zugunsten der Bestimmung von Höngschmidt, aber eine Änderung in der Tabelle kann aufgeschoben werden, bis ein ausgiebigerer Nachweis gebracht worden ist.

Die umstehende Tabelle enthält keine Änderungen gegenüber der von 1913.

Gezeichnet

J. W. Clarke. W. Ostwald. P. E. Thorpe. G. Urbain.

Über die Gewinnung von Spiritus aus Holz¹⁾.

Von Ing. chem. RUDOLF VON DEMUTH.

(Eingeg. 27./10. 1918.)

Geschichtliches.

1. Entwicklung und Gliederung des Verfahrens vom Jahre 1819—1900.

Obwohl eine Beschreibung der geschichtlichen Entwicklung der Erzeugung von Alkohol aus Cellulose und Holz bereits von Dr. Ing. Th. Koerner (1908) gebracht wurde,

¹³⁾ Z. anorg. Chem. 80, 7 (1913).

¹⁴⁾ J. Am. Chem. Soc. 35, 365 (1913).

¹⁵⁾ Sitzungsber. phys.-med. Soc. Erlangen 43, 268 (1911).

¹⁶⁾ J. Am. Chem. Soc. 34, 1448 (1912).

¹⁷⁾ Wiener Monatshefte 34, 283 (1912).

Unter ähnlichem Titel ist in der Z. f. Spiritus-Ind. vom 2. und 9./10. d. J. 485 und 489, der von Dr. Foth am 17./9. 1913 in der Fachgruppe für Gärungsschemie auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Breslau gehaltene Vortrag im Druck erschienen. Dieser Artikel ist wohl geeignet, das Interesse weiterer Kreise zu erregen.

Da ich im Juni dieses Jahres mit Dr. Foth in Berlin, im Institute für Gärungsgewerbe eine Unterredung hatte, die sich auf diesen Gegenstand bezog, so dürfte sein Artikel dadurch nicht unbeeinflußt geblieben sein. Zu dieser Annahme berechtigt mich die Tatsache, daß beide Abbildungen, die in seinem Artikel gebracht werden, im Juni Dr. Foth von mir übergeben wurden. Ich lege diesem Umstand kein besonderes Gewicht bei, bin aber genötigt, auch meiner Mitteilung mehrere Figuren beizufügen, darunter auch jene, die im Artikel des Dr. Foth sich vorfinden. Das erwähne ich nur deshalb, damit dem geehrten Leser beider Artikel die Wiedergabe gleicher Abbildungen nicht auffällig erscheine.

Ich wähle den jetzigen Zeitpunkt zu meiner Mitteilung, weil dem Vortrage in Breslau und dessen Veröffentlichung offenbar die Absicht zugrunde lag, die Aufmerksamkeit auf dieses Verfahren zu lenken.

Der Hauptbeweisgrund zur Verfassung des vorliegenden Artikels liegt jedoch darin, daß ich während meiner zweijährigen Tätigkeit in leitender Stellung, in der von Dr. Foth besprochenen Fabrik in Georgetown (in Südkarolina, in den Vereinigten Staaten von Nordamerika) eine Reihe von Erfahrungen gesammelt habe, die ich der Mitteilung wert erachte.

so werde ich dennoch hier eine kurze Übersicht geben, um auch jenen, die dem in Rede stehenden Thema fernher stehenden, die Orientierung zu erleichtern.

Seitdem Bracanot (1819) erkannt hatte, daß sich Holzstoff durch Behandlung mit Säuren teilweise in Zucker umwandeln lasse, fehlte es nicht an Versuchen, die Erzeugung von Alkohol aus Holz, resp. aus Holzabfällen ökonomisch zu gestalten. Von den verschiedenen Forschern und Praktikern wurden die mannigfaltigsten Wege eingeschlagen, diese Aufgabe zu lösen.

Bracanot behandelte Holz mit kalter Schwefelsäure von 91,5%. Beim Verdünnen und Erhitzen des Gemenges erhielt er eine Zuckerlösung.

Arnould (1854) verwandte auf 100 Teile Holz 110 Teile konzentrierte Schwefelsäure. Er gibt an, daß er von bestimmten Hölzern 80—90% des Holzes in Lösung gebracht habe.

Nachdem man bereits damals die industrielle Verwertung der Holzinversion im Auge hatte, wurde man auf die Nachteile aufmerksam, die sowohl die Kosten der großen Mengen Schwefelsäure, als auch die Schwierigkeiten der Abscheidung der Säure aus der verdünnten Zuckerlösung mit sich brachten.

Diesem Umstände ist es zuzuschreiben, daß Trubouillet (1854) versuchte, die konzentrierte Schwefelsäure der verzuckerten Holzlösung zur Zersetzung der Kalkseifen der Stearinkerzenfabrikation auszunutzen, (Koerner 1908) um die Kosten des Kalkfällungsverfahrens zu vermindern.

Payen arbeitete bei seinen Versuchen (1844) unter Anwendung von Druck.

Melsens berichtete bereits (1855) über Versuche, die er mit Schwefelsäure von 3—5% unter Druck bei 180° anstellte.

Obwohl in der Zeit von 1819 bis zu Simonsen (1894 bis 1898) von vielen über Hydrolyse der Cellulose und des Holzes gearbeitet wurde, so war dennoch die damalige Literatur über diesen Gegenstand sehr lückenhaft.

Pelouze gründete im Jahre 1855 in Paris eine Fabrik zur Bereitung von Alkohol aus Holz, und, wie Varréntratrap (1866) berichtet, sollte eine ähnliche Fabrikation auch in Genf versucht werden. Es ist daher anzunehmen, daß systematische Untersuchungen über die Hydrolyse zwar gemacht, aber geheim gehalten wurden. Da entsprechende Hochdruckapparate für den Fabrikationsbetrieb damals noch nicht angefertigt wurden, so ist es wahrscheinlich, daß bei diesem Verfahren konzentrierte Säure zur Verwendung kam. Der Betrieb der Fabrik in Paris wurde nicht lange aufrecht erhalten, und ob es in Genf überhaupt zur Ausführung des Projektes kam, ist mir unbekannt.

Nachdem sich Payen (1844—1859) anfänglich mit der Inversion des Holzes durch Säuren unter Druck befaßt hatte, machte er im Jahre 1867 die ersten Versuche, um die Abfallaugen der Holzstofffabriken zur Alkoholgewinnung zu verwerten.

Um die Cellulose des Holzes zwecks Alkoholgewinnung in vergärbare Zuckerarten überzuführen, studierten Lindsey und Tollen (1892) und auch Mathäus (1893) die Einwirkungen von Säuren unter Druck. Auch aus Torf bemühte man sich, Alkohol darzustellen. (Mathäus 1902—1903.) Ich will gleich hier erwähnen, daß eine nutzbringende Verwertung des Torfes in dieser Richtung selbst in neuester Zeit nicht gelang.

Einen bedeutenden Fortschritt brachte das Verfahren von Simonsen (1894—1898). Er unterwarf sowohl Cellulose, als auch Holzspäne der Einwirkung von verdünnten Säuren unter Anwendung hohen Druckes. Nach einer Reihe von Versuchen über die Konzentration der Säure, den Druck und die Einwirkungsdauer, kam er zu dem Ergebnis, daß aus 100 Teilen Sägespänen mit 15% Wassergehalt bei 9 Atm. bei einer viertelstündigen Einwirkungsdauer der 0,5%igen Schwefelsäure eine Ausbeute von 22,5 Teilen Zucker erhalten werden. Bezogen auf Holztrockensubstanz erhielt Simonsen demzufolge 26,5% Zucker. Der Zucker wurde mit Fehlingscher Lösung bestimmt.

Bei der Vergärung der Zuckerlösungen im Laboratorium