

Der Rückstand erstarrte beim Abkühlen zu einem gelblichen Krystallkuchen. Derselbe wurde auf Thon abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Sehr schöne schneeweisse Nadelchen vom Schmp. 97°. Bei einer mit sehr kleinen Mengen ausgeführten Stickstoffbestimmung wurden anstatt der für das Tetrazon berechneten Menge von 13.33 pCt. 13.87 pCt. Stickstoff erhalten.

84. A. Herzfeld: Atomgewichts-Bestimmung des Calciums.

(Vorgetr. in der Sitzung vom 11. Februar 1901 vom Verfasser.)

In meiner Arbeit »zur Kenntniss des Aetzkalkes sowie einiger seiner Verbindungen«, welche in der Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie im Jahrgang 1897 erschienen ist, habe ich auch über eine Atomgewichtsbestimmung des Calciums berichtet, welche ich gemeinsam mit Hrn. Dr. Carl Stiepel, ausgehend vom Calciumcarbonat, ausgeführt hatte. Das Verfahren war insofern ein anderes wie das früher von Erdmann, Berzelius u. A. eingeschlagene, als das Ausgangsmaterial von uns zunächst durch Glühen von Calciumoxalat gewonnen, sodann der daraus erhaltene kohlen saure Kalk in mit fester Kohlensäure versetztem Wasser unter Druck gelöst und aus dem gelösten Bicarbonat durch Erhitzen in Silberschalen der kohlen saure Kalk ausgefällt worden war.

Näheres über dies Verfahren der Reindarstellung des kohlen sauren Kalkes sowie über die gebrauchten Vorsichtsmaassregeln wolle man am citirten Orte nachlesen. Der kohlen saure Kalk wurde durch Glühen bei gemessener Temperatur in Kohlensäure und Calciumoxyd zerlegt und unter Zugrundelegung der zuletzt von Clarke ermittelten Atomgewichte für $H=1$, $C=11.92$ und $O=15.879$ ¹⁾ das Atomgewicht des Calciums im Mittel aus drei Versuchen zu 39.673 gefunden.

Auffälliger Weise ist nun diese unsere Angabe neuerdings wiederholt citirt worden, ohne dass dabei berücksichtigt worden ist, mit Hülfe welcher Fundamentalwerthe für Kohlenstoff und Sauerstoff dieselbe berechnet ist, und man hat sich über das niedrige Resultat unserer Versuche gewundert. Da dies Resultat in der Zwischenzeit auch in die Lehrbücher übergegangen ist, unter Anderem sich auch in der vortrefflichen neuen Auflage der anorganischen Chemie von Erdmann in Halle wiedergegeben findet, so sehe ich mich veranlasst, hier ausdrücklich darauf aufmerksam zu machen, dass diese Zahl 39.673 eben nur für die Clarke'schen Werthe für Kohlenstoff und Sauerstoff gilt, aber natürlich eine ganz andere wird, wenn man die neuerdings

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 26, 181 [1896].

von der Deutschen Atomgewichts-Commission ¹⁾ als maassgebend bezeichneten Zahlen für Kohlenstoff und Sauerstoff zu Grunde legt. Zur Verdeutlichung sind nachstehend unsere Resultate für C = 12 und O = 16 wie folgt umgerechnet:

Gefunden:	Präparat I:	Präparat II:	Präparat III:
CaO	2.2268	1.3218	1.8456
CO ₂	1.7504	1.0396	1.4510
Atomgewicht . .	39.975	39.944	39.966

Man erhält auf diese Weise im Mittel für das Atomgewicht des Calciums Ca = 39.962, eine Zahl, welche von den älteren Werthen lange nicht in dem Maasse abweicht, wie die früher von uns auf den angegebenen Grundlagen berechnete.

85. F. Krafft und O. Steiner: Ueber Verdrängungen in der Schwefel-Selen-Tellur-Gruppe.

(Eingegangen am 13. Februar 1901.)

Analogien zwischen schwefel-, selen- und tellur-haltigen Kohlenstoffverbindungen, welche sich denjenigen in der Halogengruppe anreihen lassen, sind erst in neuerer Zeit mit Sicherheit festgestellt worden, und zwar an den leicht zugänglichen Phenylverbindungen der Schwefelgruppe²⁾. Eines dieser Präparate, das Phenylselenid, veranlasste uns durch eine gelegentliche Beobachtung zum Studium der Verdrängungen in der Sauerstoffgruppe. Die vorläufigen, nachstehend mitgetheilten Ergebnisse zeigen grosse Aehnlichkeit mit dem, was man in der Gruppe der Halogene schon lange kennt und benutzt.

Erhitzt man Diphenylselenid, $C_6H_5 \cdot Se \cdot C_6H_5$, mit der äquivalenten Menge Schwefel im offenen Gefäss bis nahe zum Sieden, dann bildet sich Phenylsulfid, $C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_5$, und das Selen wird fast vollständig ausgeschieden. Es findet hier also eine Verdrängung des Selen durch Schwefel statt, analog dem Ersatz des Broms in seinen Metallverbindungen durch Chlor.

Um den Versuch quantitativ auszuführen, kann man 2.367 g Diphenylselenid mit 0.325 g Schwefel in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Einschmelzrohr etwa 8 Stunden auf 300° erhitzen. Nach dem Erkalten hat sich das Selen in der metallischen Modification in der Röhre abgesetzt, und wird vom Phenylsulfid durch Aufnehmen dieses Letzteren in Aether und Abfiltriren getrennt. So wurden 0.758 g Selen, also 95 pCt. des im angewandten Phenylselenid enthaltenen Selen,

¹⁾ Diese Berichte 31, 2761 [1898].

²⁾ F. Krafft und R. E. Lyons, diese Berichte 27, 1772 [1894].