

So schlimm, wie Herr Guttmann es vorstellt, dass man 10 Tage auf ein Resultat zu warten hat, ist es doch nicht. Ich habe am Ende meiner Arbeit den Schluss gezogen, dass man von einem guten nitroglycerinhaltigen Pulver verlangen darf, dass es die Probe bei 94 bis 96° 4 Tage aushält und von nitroglycerinfreiem und von Schieessbaumwolle bei 99 bis 101° 3 Tage. Dieses gilt für eine Erwärmungsdauer von täglich 8 Stunden, die gewöhnliche Arbeitszeit in meinem Laboratorium. Wenn es Noth hat, kann man diese Zeit leicht auf das Doppelte steigern, weil man hierbei nur Jemand nöthig hat, um von Zeit zu Zeit nachzusehen, ob rothbraune Dämpfe auftreten, und kann dann in 2 Tagen ein Resultat bekommen.

Es wäre mir auch lieber, wenn man in einer Stunde fertig kommen könnte, aber wenn man mit den Reagenspapieren nach kurzer Zeit keine Reaction bekommt, ist dieses noch kein Beweis, dass der Explosivstoff auch wirklich haltbar sein wird; die Reaction kann auch verdeckt sein. Und umgekehrt, wenn man eine Reaction bekommt, so ist, wie auch Herr Guttmann zugibt, die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass der Explosivstoff doch in Wirklichkeit wohl haltbar sein wird.

Was Herr Guttmann meint mit seiner Anmerkung, dass meine Versuche nicht überzeugend sind, weil ich nur allgemein den Gehalt an Schieessbaumwolle und Nitroglycerin angebe, aber nicht die anderen Bestandtheile, welche das Pulver noch enthalten kann, ist mir nicht recht deutlich. Erstens habe ich dieses nicht gethan, weil es mir nicht erlaubt schien, auf diese Weise, was mir von den Fabrikanten privatim mitgetheilt war, zu publiciren, und zweitens glaube ich, dass es bei den reinen Erhitzungsproben auch von keiner Bedeutung ist, da hier von einer Verdeckung der Reaction keine Rede sein kann. Am Ende seiner Kritik kommt Herr Guttmann, und hiermit möchte ich diese Erwiderung beendigen, noch mit einem Vorschlag, welcher doch auch den von ihm so gefürchteten Nachtheil hat, dass man in vielen Fällen mehr wie eine Woche auf das Resultat zu warten hat. Dass ich mich mit diesem Vorschlag, welcher ganz auf die Diphenylaminprobe basirt ist, nicht befreunden kann, wird nach dem Gesagten wohl deutlich sein.

Amsterdam, Marine-Laboratorium, December 1898.

Atomgewichte: H = 1 oder O = 16?

Wie bereits d. Z. 1898, 1148 ausgeführt, wurde von einer Commission „für den Gebrauch der Praxis“ eine neue Atomgewichtstabelle vorgeschlagen. Die Commission ist dann (Ber. deutsch. 1898, 2949) „beauftragt, internationale Vereinbarungen über die den praktisch-analytischen Rechnungen zu Grunde zu legenden Atomgewichte anzubahnnen“.

Dass eine allgemein anerkannte Vereinbarung hierüber sehr wünschenswerth ist, wurde schon früher (d. Z. 1898, 140) hervorgehoben. Um so nothwendiger ist es aber, dass auch die Praxis zu dieser vorgeschlagenen Tabelle Stellung nimmt.

Für die Zusammenstellung der jetzt feststehenden bez. wahrscheinlichsten Verhältnisszahlen der Elemente kann man der Commission nur dankbar sein und es wäre sehr zu wünschen, wenn diese allgemein anerkannt würden.

Anders steht es mit dem Vorschlage, als Einheit dieser Verhältnisszahlen nicht mehr H = 1, sondern O = 16 zu nehmen.

Die Mitglieder der Commission begründen a. a. O. diesen Vorschlag folgendermaassen:

1. W. Ostwald: Wie allseitig zugegeben, kann es sich nur um eine Wahl zwischen Sauerstoff und Wasserstoff handeln, wenn über diesen Gegenstand ein Zweifel erhoben wird, und es ist geschichtlich auch nie ein anderes Element ausser diesen beiden für den Zweck vorgeschlagen worden.

Während Dalton aus dem Grunde den Wasserstoff als Einheit wählte, weil er das kleinste der bekannten Atomgewichte besitzt, ging Berzelius, der weit sorgfältiger als Dalton sich um die Feststellung der relativen Zahlenwerthe bemühte, alsbald dazu über, diese Stelle dem Sauerstoff zu übertragen. Es war dies nicht sowohl ein Ausdruck für die centrale Stellung, welche seit Lavoisier dieses Element unter allen übrigen besass, sondern eine rein praktische Erwägung. Der Sauerstoff bildet mit fast allen anderen Elementen Verbindungen, sodass deren Verbindungsgewicht mit Bezug auf den Sauerstoff meist unmittelbar experimentell feststellbar ist. Dem Wasserstoff kommt diese Eigenschaft nicht zu; um bei der Dalton'schen Einheit bleiben zu können, muss man daher die Verbindungsgewichte in Bezug auf ein anderes Element (z. B. den Sauerstoff) messen, und dann mit dem Verhältniss zwischen dem Wasserstoff und diesem multipliciren. Da dieses Verhältniss nie fehlerfrei bestimmt werden kann, so gelangen auf diese Weise in die Verbindungsgewichte Fehler, die nicht in der Natur der Sache liegen, sondern in der Wahl der ungeeigneten Einheit.

Berzelius brachte diese seine Überlegung dadurch zum anschaulichen Ausdruck, dass er das Atomgewicht des Sauerstoffs als willkürlich festzustellende Ausgangszahl gleich 100 setzte, nachdem er die Zahlen 1 oder 10 (welch' letztere

Wollaston vorgeschlagen hatte) wegen unzweckmässiger Kleinheit verworfen hatte. Es kam hierbei bereits zur Geltung, dass der Grund- oder Ausgangswert der Atomgewichte keineswegs nothwendig gleich 1 gesetzt zu werden braucht, sondern dass man an Stelle der Einheit eine andere aus bestimmten Gründen vorzuziehende Zahl benutzen kann.

Dass diese zweckmässige und einwurfsfreie Wahl um die Mitte des Jahrhunderts verlassen wurde, röhrt daher, dass zu jener Zeit, infolge der aufblühenden organischen Chemie, die von Berzelius über Gebühr ausgedehnten dualistischen Ansichten aufgegeben und durch die der organischen Chemie angemesseneren, unitarischen ersetzt wurden. Die gleichzeitige Entwicklung des Molecularbegriffes machte die Verdoppelung einer Anzahl von Atomgewichten nöthig, und um das neue System auf den ersten Blick von dem älteren unterscheidbar zu machen, kehrte man, wohl wesentlich auf die Anregung von Laurent und Gerhardt, zu der Dalton'schen Einheit zurück.

Die schon von Berzelius vorausgesehene methodische Schwierigkeit durch die Einführung dieser mittelbaren Einheit wurde zu jener Zeit kaum empfunden. Einmal war die Genauigkeit der Atomgewichtsbestimmungen noch keine so hohe geworden, dass die hier vorhandenen feineren Unterschiede sich aufgedrängt hätten; dann aber schien durch die Untersuchungen von Dumas über die Zusammensetzung des Wassers und deren Bestätigung durch Erdmann und Marchand der fragliche Werth mit einem so hohen Grade von Genauigkeit bestimmt zu sein, dass die durch ihn in die Zahlen gebrachte Unsicherheit weit unterhalb der Grenzen zu liegen schien, welche beachtet zu werden brauchten. Auf Grundlage des aus jenen Messungen gefolgerten Verhältnisses $O : H = 16 : 1$ (dessen Werth bei der damals sehr verbreiteten Anhängerschaft an die Prout'sche Hypothese durch seine ganzzahlige Beschaffenheit noch besonders gesichert erschien) wurden die bekannten Atomgewichte umgerechnet, und dieses System gelangte bald zu allgemeiner Annahme.

Als bald darauf durch Marignac und insbesondere Stas die Genauigkeit der Atomgewichtsbestimmungen sehr bedeutend gesteigert wurde, begann die Unsicherheit sich indessen sofort fühlbar zu machen, welche durch die Einführung dieser Verhältniszahl in die unmittelbaren Bestimmungen gelangte. Beide Forscher stellten sich daher auf den Standpunkt, dass als Grundlage der Rechnung nicht $H = 1$, sondern $O = 16$ zu dienen habe. Dadurch wurden beträchtliche Vortheile erreicht. Thatsächlich waren ja alle älteren Bestimmungen der Atomgewichte unter der Annahme $O = 16$ berechnet worden; die vorgeschlagene Umdeutung brachte also nicht die mindeste Änderung in den vorhandenen Zahlenwerthen hervor. Andererseits wurde eine einwurfsfreie Grundlage für weitere Messungen gegeben, deren Resultate durch irgend welche Entdeckungen bezüglich etwaiger Fehler in dem Verhältniss $O : H$ nicht beeinflusst werden konnten. Die geschichtliche Stetigkeit war also ohne Opfer an Strenge gesichert.

Dieser zweckmässige Vorschlag fand indessen noch keine allgemeine Annahme. Bei den ver-

dienstvollen Neuberechnungen der Atomgewichte, welche Lothar Meyer und K. Seubert unter Benutzung des ganzen vorhandenen Beobachtungsmaterials vorgenommen und im Jahre 1883 veröffentlicht hatten, führten dieselben das Verhältniss $O : H = 15,96 : 1$ ein, welches auf die Versuche von Dumas sowie Erdmann und Marchand über die Zusammensetzung des Wassers und ferner auf die Gaswägungen von Regnault sich gründete. Die auf der Zahl $O = 15,96$ basirenden Atomgewichte der Elemente gelangten durch die Tabelle von L. Meyer und K. Seubert zu grosser Verbreitung und haben sich in vielen Lehrbüchern bis zum heutigen Tage erhalten.

Gegenwärtig, wo sich die Unrichtigkeit des Verhältnisses $1 : 15,96$ durch die übereinstimmenden Ergebnisse verschiedener Forscher herausgestellt hat, scheint der richtige Augenblick gekommen, den eingetretenen Nachtheil zu beseitigen. Zwar ist eingewendet worden, dass die neue Zahl $1 : 15,879$ bis auf etwa 0,002 Einheiten sicher bestimmt ist, und daher eine Genauigkeit besitzt, welche die der meisten Atomgewichtsverhältnisse übertrifft; doch wird dadurch der principielle Fehler in der Definition nicht beseitigt. Außerdem stellt jenes Ergebniss das Äusserste an Genauigkeit dar, was für die nächsten Decennien zu erreichen ist, während viele andere Verhältnisse schon jetzt mit einem geringeren relativen Fehler bestimmt werden können. Es liegt dies in den ganz besonders grossen, technischen Schwierigkeiten, die gerade der Ermittlung des Verhältnisses $O : H$ anhaften. Man darf mit Sicherheit voraussagen, dass auch die künftige Entwicklung der messenden Chemie an diesem Umstände nichts Wesentliches ändern wird. So wird es immer wieder geltend machen, wenn man versuchen wollte, von der Grundlage $H = 1$ auszugehen.

Gegenüber dem mehrfach geltend gemachten Grunde, dass dem Wasserstoff deshalb die Stellung als natürliche Einheit zukomme, weil er das Element mit dem kleinsten Atomgewicht ist, muss schliesslich betont werden, dass diese Stellung eine vorläufige und keine für die Zukunft gesicherte ist, da die Möglichkeit von Elementen kleineren Atomgewichten nicht ausgeschlossen werden kann.

2. K. Seubert: Im Princip erscheint die Beziehung der Atomgewichte auf das kleinste derselben, das des Wasserstoffes, als Einheit als das Richtigste und Natürlichste. Andererseits ist zuzugeben, dass das Verhältniss zwischen den Atomgewichten des Sauerstoffes und Wasserstoffes, auf das bei der Umrechnung der übrigen Atomgewichte auf $H = 1$ fast ohne Ausnahme zurückgegriffen werden muss, nicht mit absoluter Genauigkeit bestimmt werden kann, und dass hierdurch auch in die übrigen Atomgewichtswerte eine Unsicherheit hineingetragen wird. Praktisch ist dieselbe jedoch ohne Bedeutung, da das gegenseitige Verhältniss der übrigen Atomgewichte dadurch fast in keinem Falle geändert wird.

Der von Morley ermittelte Werth $O : H = 15,879 : 1$ kann als so genau und sicher bestimmt gelten, dass eine Abänderung desselben auf Grund

neuer, zuverlässigerer Versuche für eine Reihe von Jahren nicht vorzunehmen sein wird.

Gegenüber der mitunter vertretenen Ansicht, dass die Beziehung der Atomgewichte auf dasjenige des Sauerstoffes = 16 historisch begründet sei, muss mit Bestimmtheit darauf hingewiesen werden, dass die älteste Beziehung der sogen. Äquivalentgewichte diejenige auf H = 1 war, und dass erst später und vorübergehend der Sauerstoff als Maassstab gewählt wurde, aber auch dann nicht als 16, sondern als 10, und, als dies bald als unzweckmässig verlassen wurde, als 100. Die Rückkehr zu O = 8 und später = 16 bedeutete aber in Wahrheit nichts Anderes als ein Zurückgreifen auf die alte Einheit, den Wasserstoff. Auch heute noch ist die Norm O = 16 nur im Hinblick auf den Wasserstoff als Einheit verständlich.

Für manche Betrachtungen theoretischer Art, bei denen es darauf ankommt, das Verhältniss der Masse der Atome zu ihrer natürlichen Basis, der Masse des Wasserstoffatoms, möglichst deutlich zum Ausdruck zu bringen, dürfte auch ferner die Beziehung der Atomgewichte auf den Wasserstoff als Einheit (unter Benutzung des Morley'schen Werthes O : H = 15,879 : 1) den Vorzug verdienen.

Für die Praxis freilich sind die auf H = 1 bezogenen Werthe insofern etwas unbequem, als die am häufigsten in stöchiometrischen Berechnungen in Multipeln vorkommenden Atomgewichte hier mit Decimalen behaftet erscheinen, während sie bei der Beziehung auf O = 16 entweder genau oder doch mit erheblich geringeren Fehlern durch ganze Zahlen ausgedrückt werden können. Es gilt dies vor Allem vom Sauerstoff selbst, ferner vom Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Eisen, Natrium u. A. m. Ich kann mich daher damit einverstanden erklären, dass für die Zwecke der Praxis die Atomgewichte der Elemente auf das Atomgewicht des Sauerstoffs = 16 als Norm bezogen werden und so dem von vielen Seiten laut gewordenen Wunsche nach einheitlicher Regelung dieser Frage genügt wird; auch erscheint mir eine Abrundung der übrigen Werthe, soweit sich diese mit der Anforderung an Genauigkeit noch verträgt, wünschenswerth; so lässt sich namentlich der unbequeme Werth H = 1,008 ohne nennenswerthen Fehler auf 1,01 abrunden. Durch die thunlichste Beschränkung auf die sicher verbürgten Stellen werden Abänderungen in der Tabelle voraussichtlich nicht häufig vorzunehmen sein, was im Interesse der Anwendung derselben in der Praxis liegt.

3. H. Landolt: Derselbe spricht sich ebenfalls für die Wahl von O = 16 als Atomgewichtsbasis aus und erwähnt sodann noch folgende Punkte:

Um dem mehrfach gehörten Bedenken entgegenzutreten, dass durch das Abgehen von der bisher gewohnten Wasserstoffeinheit Schwierigkeiten, namentlich in Bezug auf den chemischen Unterricht entstanden, ist hervorzuheben, dass der Wasserstoff nach wie vor die formelle Grundlage bei der Besprechung der Lehre von den Atom- und Moleculargewichten bleibt. Sodann ist aber zu bemerken, dass praktische Gründe (der Umstand, dass die Atomgewichte der meisten Elemente aus

ihren Sauerstoffverbindungen abgeleitet werden und ferner die nicht völlige Sicherheit über das Verhältniss von O : H) dazu geführt haben, als Rechnungsbasis nicht mehr H = 1 zu wählen, sondern das willkürlich auf die ganze Zahl 16 abgerundete Atomgewicht des Sauerstoffs. Der Zweck dieser Änderung ist, die direct aus den Oxyden abgeleiteten Atomgewichte nicht durch die unsichere Umrechnung auf die Basis H = 1 zu entstellen. Eine derartige Darlegung der Sache dürfte wohl schon beim elementaren Unterricht gegeben werden können.

Für die Aufstellung einer allgemein adoptirten Atomgewichtstabelle liegt ein dringendes Bedürfniss vor, indem die gegenwärtig in den verschiedenen chemischen Werken vorkommenden Zahlen nicht nur bezüglich der Einheit von einander abweichen, sondern auch, gleiche Basis vorausgesetzt, häufig bei ein und demselben Elemente. In Deutschland sind bekanntlich einerseits die Atomgewichtstafeln von L. Meyer und K. Seubert, andererseits die Ostwald'schen im Gebrauch, während in Amerika die alljährlich von F. W. Clarke im Namen der Atomgewichtscommission der Vereinigten Staaten herausgegebenen Tabellen Verbreitung gefunden haben. Infolge dieser Sachlage ist eine Unsicherheit eingetreten, welche namentlich bei Analysenberechnungen in manchen Fällen zu erheblichen Übelständen führen kann.

Man darf wohl hoffen, dass die von der Commission aufgestellte Atomgewichtstabelle wenigstens in Deutschland allgemeine Annahme finden wird. Hierfür dürfte es sich empfehlen, die Tafel jedes Jahr dem ersten Heft dieser Berichte beizulegen, nachdem sie mit den zeitweise nöthigen Verbesserungen versehen worden ist. Sehr wünschenswerth würde endlich die Anbahnung einer internationalen Verständigung in dieser Sache sein, was um so weniger auf ernstliche Schwierigkeiten stossen dürfte, als die Atomgewichtszahlen der Clarke'schen Tabelle, sowie diejenigen einer neuerdings von Th. W. Richards¹⁾ gegebenen Zusammstellung schon bei der Mehrzahl der Atomgewichte mit den hier vorgeschlagenen übereinstimmen.

Zu diesen Ausführungen muss bemerkt werden, dass für die Praxis der Gewichtsanalyse es völlig gleichgültig ist, ob H = 1, oder O = 16, oder = 20, oder = 100, oder sonst irgend eine Zahl oder ein Element als „Einheit“ gewählt wird, da es hier nur auf die Verhältnisswerthe ankommt. Anders bei der Maassanalyse. Für diese bildet²⁾ die „chemische Einheit“ das Atomgewicht des Wasserstoffes. Die einem Atom Wasserstoff äquivalente Menge Titersubstanz gibt, in Gramm abgewogen und zu einem Liter Flüssigkeit gelöst, deren Normallösung“.

Sollte es wirklich praktisch sein, diese Einheit künftig mit 1,01 zu bewerthen und alle Normallösungen und Berechnungen um 1 Proc. zu ändern?

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 20, 543 (1898).

²⁾ Cl. Winkler: Praktische Übungen in der Maassanalyse S. 4.

$O = 16$ setzt voraus, dass Wasserstoff als Einheit angenommen wird; diese Einheit soll aber künftig 1,01 sein; soll dadurch die „Praxis“ des Unterrichtes wirklich gefördert werden? Wäre es nicht praktischer, die Tabelle wieder auf $H = 1$ umzurechnen?

F.

Elektrochemie.

Elektrolyse von Chloralkalien. Nach Solvay & C. (D.R.P. No. 100 560) soll die Wiedervereinigung der durch den Strom geschiedenen Producte durch ein flüssiges Diaphragma verhindert werden. Die im elektrolytischen Apparat befindliche Flüssigkeit setzt sich zusammen aus zwei wohlunterschiedenen Schichten: im unteren, d. i. dem mit dem Quecksilber in Berührung stehenden Theil, bildet sie eine mit Salz gesättigte bez. nahezu gesättigte, folglich auf dem Dichtigkeitsmaximum befindliche Schicht; auf dieser steht eine an Salz viel ärmere und daher entsprechend weniger dichte Schicht. In letzterer befinden sich die Anoden. Bei der Elektrolyse von Chloralkalien mittels Quecksilberkathode lassen sich nun diese beiden verschiedenen dichten Schichten leicht aufrechterhalten, weil das Verfahren keine Gasentwickelung am Quecksilber bedingt. Die untere dichte Schicht erbringt die wohltägigen Wirkungen eines Diaphragmas ohne dessen Nachtheile. Da sie mit dem Quecksilber beständig in Berührung bleibt und nicht sich mit der die Anode umgebenden chlorgesättigten Flüssigkeit mischt, so verbleibt sie chlorfrei; die Rückbildung von Alkalichlorid an der Kathode bleibt infolge dessen ausgeschlossen, und es kann die volle Nutzleistung des Stromes erreicht werden.

Daraus folgt, dass die Grenzlinie der beiden Flüssigkeitsschichten zwischen Anode und Kathode sich befinden muss, z. B. im halben Abstande. Infolge der elektrolytischen Arbeit herrscht in beiden Schichten eine auf Verminderung ihres Salzgehaltes gerichtete Tendenz. Man muss sie also auf ihrem Sättigungsgrade künstlich erhalten. Das beste Mittel hierzu besteht darin, dass man die Flüssigkeit beider Schichten ununterbrochen, jedoch je für sich am einen Ende des Apparates abfliessen, sich wieder mit Salz anreichern und danach am anderen Ende des Apparates wieder in diesen eintreten lässt. Die Speisung der betreffenden Schicht wird dabei so geregelt, dass der geeignete Dichtigkeitsunterschied zwischen den beiden Flüssigkeitsschichten gewahrt bleibt.

In den Fig. 22 und 23, welche den Apparat im Längsschnitt zeigen, bezeichnen E das Elektrolysisgefäß, A die Anoden, K die Quecksilberkathode, S die concentrirte, S_1 die schwächere und S_2 die chlorgesättigte schwache Salzlösung. In Fig. 22 sind zwischen den Stirnwänden des Gefäßes E und der benachbarten Anode je zwei Schützen V und V_1 im Abstand hinter einander angeordnet. Die inneren Schützen V_1 tauchen bis unter die Ebene der Anoden ein und die äusseren V bis unter die inneren. Die Räume zwischen den Schützen V und den Stirnwänden des Gefäßes sind durch eine Rohrleitung R verbunden, in welche am einen Ende von E eine Pumpe P , am an-

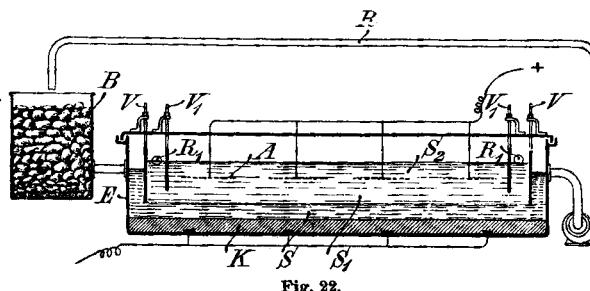


Fig. 22.

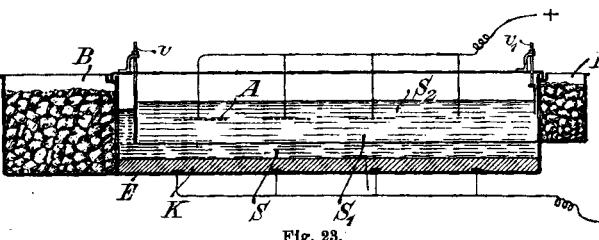


Fig. 23.

deren Ende ein mit Salz beschickter Behälter B eingeschaltet sind. In ähnlicher Weise sind die Räume zwischen den Schützenpaaren in einem höheren Niveau in Verbindung, wie durch die Mündungen R_1 angezeigt. Die Schützen theilen somit den Flüssigkeitsinhalt des Gefäßes E in drei Schichten S , S_1 und S_2 , von denen S und S_1 sich in beständiger Circulation befinden und sich dabei ausserhalb des Gefäßes wieder aufsalzen, und zwar unter solcher Regelung der Salzzufuhr, dass S eine grössere Dichte erhält und behält als S_1 . Die Schicht S_2 verbleibt in Ruhe. Man kann auch von der Circulation der Schicht S_1 absehen und deren Aufsalzung durch Diffusion aus der Schicht S stattfinden lassen.

Bei der Anordnung Fig. 23 ist von der Circulation überhaupt abgesehen. Am linken Ende steht das Gefäß E durch eine Anzahl Öffnungen in Verbindung mit einem grösseren Salzbehälter B und am rechten Ende in höherem Niveau mit einem kleineren Salzbehälter B_1 durch eine Öffnung, welche mit-